# Über Isomerie in der 1.2.3-Triazolreihe

und

# über Isomerie bei den Diazocyaniden.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Fritz Hefs**

aus Mannheim.

---

München 1909.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

# Über Isomerie in der 1.2.3-Triazolreihe

und

# über Isomerie bei den Diazocyaniden.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)**

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Fritz Hefs**

aus Mannheim.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

---

**München 1909.**

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0066

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

# Inhaltsverzeichnis.


Seite

I. Isomerie in der Triazolreihe.

Einleitung . . . . . 9

Theoretischer Teil . . . . . 9

Isomerie bei den 5-Oxytriazolen . . . . . 10

Isomerie bei den 5-Aminotriazolen . . . . . 13

Isomerie bei den 5-Thiotriazolen . . . . . 32

Experimenteller Teil . . . . . 34

1-Phenyl-5-chlortriazol . . . . . 34

1-Phenyl-5-äthoxytriazol . . . . . 35

Jodmethylat des 1-Phenyl-5-äthoxytriazols . . . . . 36

1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureäthylester . . . . . 36

5-Anildotriazol-4-carbonsäureäthylester . . . . . 37

1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäure . . . . . 37

5-Anildotriazol-4-carbonsäure . . . . . 38

Synthese der 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure . . . . . 39

5-Anilidotriazol . . . . . 39

1-Phenyl-5-methyl-aminotriazol . . . . . 40

1-Methyl-5-anilidotriazol . . . . . 40

1-Methyl-5-Oxytriazol-4-carbonsäuremethylester . . . . . 41

1-Methyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester . . . . . 41

1-Methyl-5-chlortriazol-4-carbonsäure . . . . . 43

1-Methyl-5-chlortriazol . . . . . 44

1.4-Diphenylaminotriazol . . . . . 45

4-Phenyl-5-anilidotriazol . . . . . 45

1-Phenyl-5-bromanilidotriazol . . . . . 46

1-Bromphenyl-5-chlortriazol . . . . . 47

1-Phenyl-5-anilidotriazol . . . . . 48

Methylierung des Anilidotriazols mit Methylsulfat . . . . . 49

Methylierung des Anilidotriazols mit Jodmethyl . . . . . 50

Methylierung des Anilidotriazols mit Diazomethan . . . . . 50

Seite

1-Phenyltriazolsulfid . . . . . 51
1-Phenyltriazoldisulfid . . . . . 52
1-Phenyl-5-thiotriazolon . . . . . 52
1-Phenyltriazolmerkaptan . . . . . 53

## II. Isomerie bei den Diazocyaniden.

Theoretischer Teil . . . . . 55
Experimenteller Teil . . . . . 59
Tribromdiazocyanide . . . . . 59
Tribrombenzolhydrazocyanid . . . . . 60
Oxydation des Tribrombenzolhydrazocyanids . . . . . 60
Untersuchungen über 1.2-Dibromdiazocyanide . . . . 61

# Über Isomerie in der 1.2.3-Triazolreihe

## Theoretischer Teil.

### Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde von O. Dimroth[1]) an dem von ihm, durch Kondensation von Phenylazid mit Malonester, hergestellten 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäureester der erste reversieble Isomeriefall in der 1.2.3-Triazolreihe beobachtet und es wurde festgestellt, dafs dieser Körper in zwei wohlunterschiedenen Formen zu existieren vermag, die sich ineinander umlagern lassen.

Ein zweiter Isomeriefall in dieser Triazolreihe wurde von Werner, einem Schüler O. Dimroths, beim Studium des 1-Phenyl-5-amino-4-carbonsäureesters aufgefunden.

Werner konstatierte, dafs der durch Kondensation von Phenylazid mit Cyanessigester erhaltene Körper in zwei Formen, einer alkaliumlöslichen und einer alkalilöslichen, zu existieren vermag, die sich ineinander umlagern lassen.

Weitere Untersuchungen über 5-Aminotriazole und ihre Abkömmlinge wurden von Marshall aufgenommen und von mir fortgesetzt[2]).

---

1) Ber. 35, 4041.

2) Es sei mir der Einfachheit halber gestattet, die Anteile der Herren Marshall und Werner an den Untersuchungen nur durch beigefügte Namen der betreffenden Herren zu kennzeichnen.

Es handelt sich bei diesem Hinweis um die Dissertation des Herrn Werner, Tübingen 1903, und um eine Arbeit des Herrn Marshall, die eingereiht in eine Veröffentlichung von Prof. Dimroth, kürzlich in den Annalen der Chemie erschienen ist.

Zweck vorliegender Arbeit war die Sicherstellung der Konstitution der beiden obenerwähnten Formen des 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureesters und damit des Mechanismus der Isomerisation.

Bei der Beschäftigung mit Schwefelabkömmlingen des 1-Phenyltriazols gelang es mir noch einen dritten, von den beiden anderen verschiedenen, reversieblen Isomeriefall aufzufinden, so dafs die Resultate der erwähnten Arbeiten, wie im folgenden genauer ausgeführt werden wird, sich dahin resümieren lassen:

Bei den 1.2.3-Triazolen treten in den drei Gruppen, der 5-Oxy-, 5-Amino-, 5-Thiotriazole, reversieble Isomerieerscheinungen auf, denen in jeder Reihe verschiedene Arten der Umlagerung zugrunde liegen.

## I.

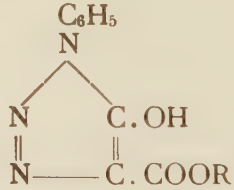
## Isomerie bei den 5-Oxytriazolen.

Zur Konstitutionsfrage der Desmotropen:

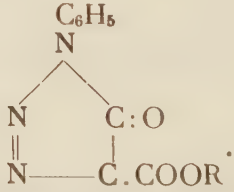
1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäureester und

1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester.

O. Dimroth[1]) hat diesen beiden Verbindungen die Formulierung echter Keto-Enoldesmotropen gegeben und zwar dem stark sauren Körper die Enolformel:




dem neutralen die Ketoformel:



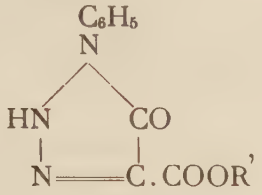

Gegen diese Formulierung des „Enols" erhoben Brühl[2]) und in neuester Zeit Michael[3]) Einspruch. Beide Forscher geben einer

1) Ber. 35, 4041.

2) Ztschrft. f. phys. Ch. 51, 535 (1905).

3) Ann. d. Ch. 363, S. 26.

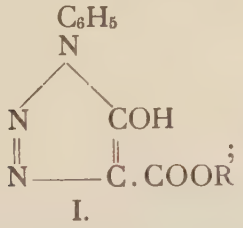
Formulierung, bei der das wandernde Wasserstoffatom am zweiten Stickstoffatom sitzt, den Vorzug:



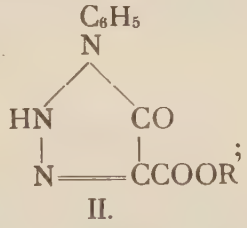
beide mit der Begründung, dafs damit die allerdings auffallend stark saure Reaktion dieser Substanz besser erklärt sei.

Wie in folgendem gezeigt werden soll, ist die Annahme einer derartigen Konstitution nicht haltbar.

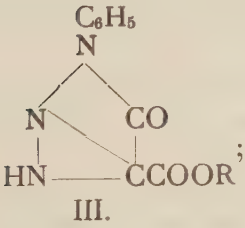
Die für den sauren Körper in Betracht kommenden, möglichen Formeln sind:



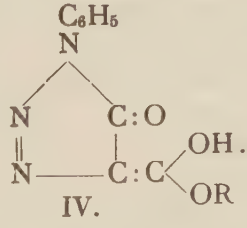
I.



II.



III.

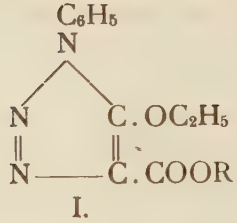


IV.

Von Formel IV kann abgesehen werden, da die Isomerie bei den freien Säuren erhalten bleibt.

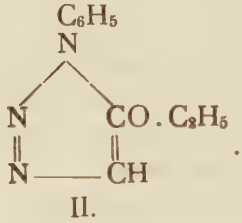
Gegen Formel II und III sprechen die von Dimroth angestellten Alkylierungsversuche.

Durch Umsatz des Silbersalzes des sauren Körpers mit Jodäthyl wird eine Verbindung erhalten, der Dimroth die Formel eines Äthyläthers zuerteilt:



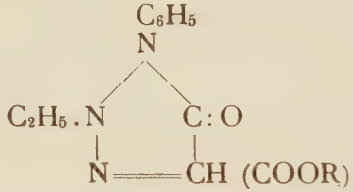
I.

und aus dieser durch Verseifung und Abspaltung der Kohlensäure der Körper:



II.

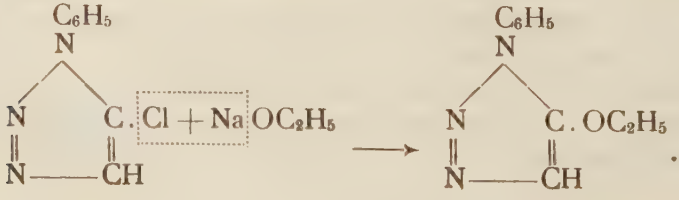
Brühl wendete sich gegen diese Formulierung als Äther und schlug die Formel:



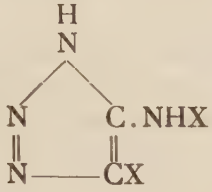
vor, doch spricht schon die Leichtigkeit, mit der diese Körper mit siedender Jodwasserstoffsäure Jodäthyl abspalten, für die Annahme Dimroths.

Die sicherste Stütze aber erhält diese durch die von mir ausgeführte Synthese des Äthers II aus 1-Phenyl-5-chlortriazol mit Natriumäthylat.

Beide Körper wirken schon bei Zimmertemperatur unter Kochsalzabspaltung aufeinander ein und es wird eine Verbindung erhalten, die in allen Teilen identisch mit dem aus dem Silbersalz des „Enols“ mit Jodäthyl, Verseifung und Kohlensäureabspaltung erhaltenen Körper ist.



Weiter erfährt die Annahme Michaels, dafs die „stark saure“ Reaktion des „Enols“ durch den Sitz des Wasserstoffatoms an einem Triazolstickstoffatom besser erklärt sei, durch die Tatsache, dafs derartig gebaute Körper durchaus keine starken Säuren sind, ihre Widerlegung. Denn Versuche, angestellt mit am Stickstoff nicht substituierten Aminotriazolen vom Typus:




zeigten, dafs sie aus ihren Lösungen in Soda schon durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt wurden, also höchstens die Acidität der Phenole besitzen.

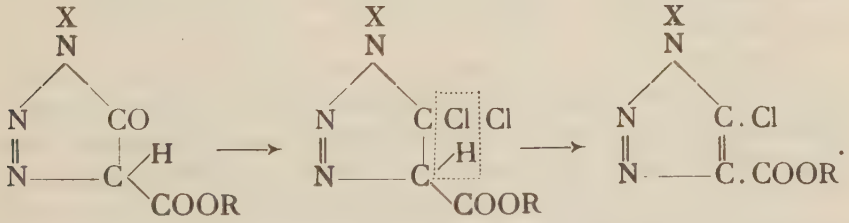
Die Enolformel für den sauren Körper ist also beizubehalten und damit auch die Annahme echter Keto-Enoldesmotropie bei den 5-Oxytriazolen.

## II.

### Isomerie bei den 5-Aminotriazolen.

Ganz allgemein gelangt man von den 5-Oxytriazolen zu den 5-Aminotriazolen durch Ersatz der OH-Gruppe, durch Chlor und Umsatz des gechlorten Produktes mit Ammoniak oder Aminen.

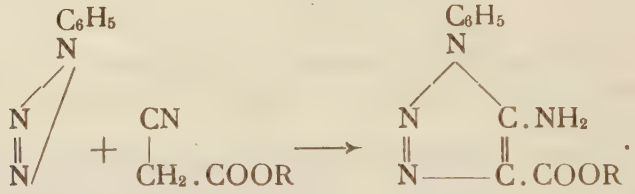
Es hat sich dabei gezeigt, dafs man zweckmäfsig von den Ketoestern ausgeht, dieselben mit $PCl_5$ behandelt, wobei sich folgende Reaktion abspielt:




Die gechlorten Ester lassen sich leicht zu den entsprechenden Säuren verseifen und durch Kohlensäureabspaltung gelangt man von diesen zu den freien Chlortriazolen.

In all diesen gechlorten Produkten ist das am 5-Kohlenstoffatom sitzende Chloratom reaktionsfähig, jedoch mit verschiedener Beweglichkeit. Sehr leicht reagiert es in dem 1-Phenyl-5-chlortriazol, erheblich schwerer in den Carbonsäuren und Estern. Auch die Substituenten am 1-Stickstoffatom scheinen nicht ohne Einfluſs auf die Reaktionsfähigkeit zu sein, so wurde beobachtet, daſs sich das 1-Phenyl-5-chlortriazol leichter mit Aminen umsetzt als das 1-Bromphenyl-5-chlortriazol.

Auf direktem Weg gelangte Werner durch Kondensation von Phenylazid mit Cyanessigester, der Darstellung des 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäureesters analog, zu dem 1-Phenyl-5-amino-4-carbonsäureester:




Dieser Ester existiert in zwei isomeren Formen, von denen der bei der Kondensation erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 123° in Alkali unlöslich, der aus diesem durch Umlagerung gewonnene, vom Schmelzpunkt 130° in Alkali löslich ist.

Während die Umlagerung bei den 5-Oxyestern sich sehr schnell und vollständig beim Schmelzen oder kurzem Erhitzen in Lösungsmitteln vollzieht, ist sie bei den 5-Aminotriazolestern durch ähnliche Eingriffe nur unvollständig zu erreichen. So erhält man beim Schmelzen des 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureäthylesters ein Gemisch beider Formen, und ebenso stellt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Benzol, nach Versuchen von Dimroth und Schneider ein Gleichgewichtszustand ein.

Eine vollkommene Umlagerung in den sauren Körper wird dadurch erzielt, daſs man die gebildete saure Form durch basische Lösungsmittel bindet, und so eine Rückisomerisation verhindert. Die Umlagerung ist dann beim Kochen mit trockenem Pyridin nach fünf, beim Kochen mit Natriumäthylat nach Angaben von Werner nach zwei Stunden quantitativ.

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Isomeren, wie schon erwähnt, in ihrem Verhalten gegen Alkali, dann aber auch in ihrem Verhalten gegen Silbernitrat. Der alkaliunlösliche Ester gibt mit

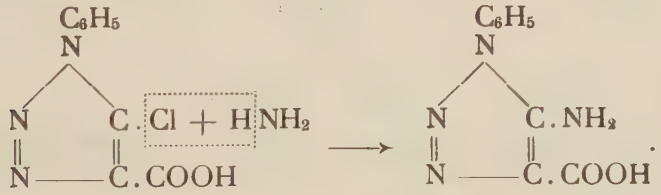
Silberlösung keine Fällung, während der alkalilösliche ein weifses, käsiges, in verdünnten Säuren unlösliches Silbersalz damit liefert.

Ebenso ist auch das Verhalten der beiden Ester beim Verseifen verschieden.

Während der alkaliunlösliche Ester nach kurzem Kochen mit Kalilauge, ja schon beim längeren Schütteln bei Zimmertemperatur verseift ist, mufs der alkalilösliche mehrere Tage mit viel überschüssigem Alkali gekocht werden, damit seine Verseifung vollständig wird.

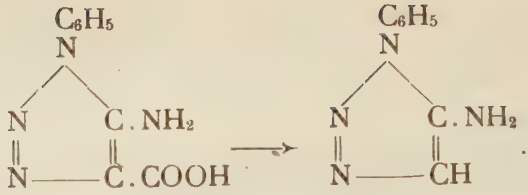
Es wurden auf diesem Weg zwei isomere Säuren erhalten, die auch durch ihr Verhalten gegen Silberlösung deutlich unterschieden sind. Die von Werner aus dem alkaliunlöslichen Ester erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 142° bildet auf Zusatz von viel Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der ein Monosilbersalz darstellt und beim Erwärmen leicht wieder in Lösung geht. Die aus dem alkalilöslichen Ester hergestellte Säure vom Schmelzpunkt 153° bildet ein weifses, käsiges Disilbersalz, das in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Die Konstitution der Säure vom Schmelzpunkt 142°, die ja schon aus ihrer Darstellung, Verseifung des aus Phenylazid und Cyanessigester aufgebauten Esters, ersichtlich ist, wurde durch Umsatz von 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäure mit Ammoniak bei Zimmertemperatur, wobei ein Körper resultiert, der identisch mit der Säure vom Schmelzpunkt 142° ist, nochmals sichergestellt.

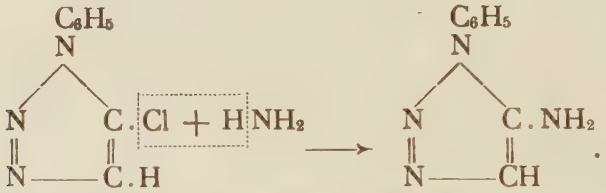


Beide Säuren, die 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäure und ihr Isomeres, spalten beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab und liefern ein und denselben Körper vom Schmelzpunkt 139°, der saure Eigenschaften hat und ein Silbersalz bildet.

Diese Tatsache steht im Widerspruch mit dem zu Erwartenden, denn aus der Säure vom Schmelzpunkt 142° sollte ein alkaliunlöslicher Körper, der kein Silbersalz bildet, das 1-Phenyl-5-aminotriazol, erhalten werden:

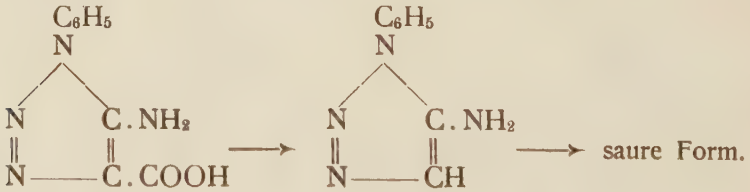


Die Existenz dieses Körpers wurde durch Synthese, Umsatz vom 1-Phenyl-5-chlortriazol mit Ammoniak bei Zimmertemperatur von Dimroth festgestellt.

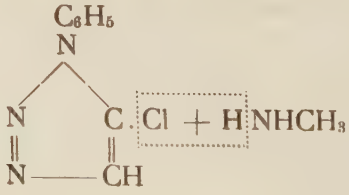


Er schmilzt bei 110°, ist isomer mit dem sauren Körper und lagert sich beim Schmelzen vollständig in diesem um.

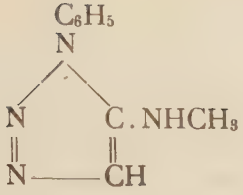
Damit ist die Entstehung der sauren Form aus der Säure vom Schmelzpunkt 142° erklärt. Primär entsteht beim Abspalten der Kohlensäure der alkaliunlösliche Körper vom Schmelzpunkt 110°, der sich dann, da die Temperatur, bei der die Operation vorgenommen wird, über seinem Schmelzpunkt liegt, in die saure Form umlagert:



Läfst man auf 1-Phenyl-5-chlortriazol eine wäfsrige Methylaminlösung bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man eine Verbindung, der nach ihrer Entstehungsweise:



die Formel:

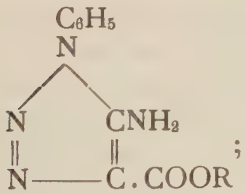


zukommt.

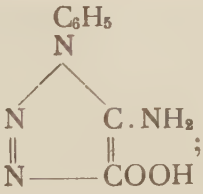
Dieses 1-Phenyl-5-methylaminotriazol schmilzt bei 102° und lagert sich dabei vollständig in ein Isomeres vom Schmelzpunkt 172° um. Die Umlagerung kann auch durch Kochen mit Pyridin und mit Wasser erreicht werden und erfolgt quantitativ. Eine Rückisomerisation wurde, wie übrigens auch bei der Umlagerung des 1-Phenyl-5-aminotriazols in den sauren Körper nicht beobachtet. Die beiden Isomeren entsprechen den beiden Formen der 5-Aminoester: Das durch Synthese erhaltene der alkaliunlöslichen, das durch Umlagerung daraus entstandene der sauren Form.

Die Frage, wie sich in dieser Körperreihe die Isomerisation abspielt, gestaltet sich zunächst zur Frage nach der Konstitution der beiden Isomeren.

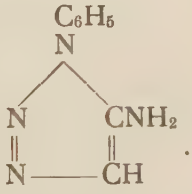
Die Konstitution der alkaliunlöslichen Form, welche kein unlösliches Silbersalz bildet, ist, wie im Vorhergesagten gezeigt wurde, durch Synthese gegeben:



;



;

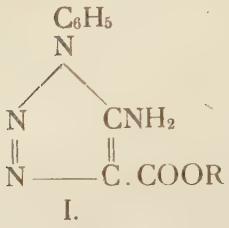


.

Diese Körperreihe zeigt schwach basische Eigenschaften, verursacht durch die Anwesenheit einer primären Amingruppe, welche durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure nachgewiesen werden kann. Der entstehende Diazokörper kuppelt.

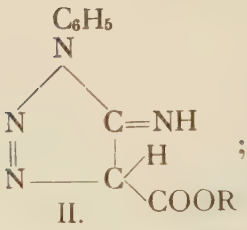
Die einfachste Erklärung für die Entstehung der sauren Form aus der alkaliunlöslichen wäre die Annahme, dafs ein Aminwasserstoffatom wandert, und es kommen für diese Möglichkeit zunächst folgende Formeln in Betracht:

Aus

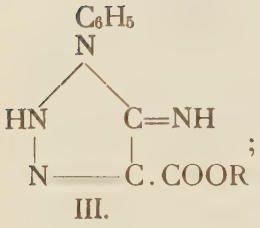


I.

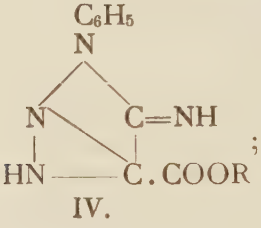
könnte entstehen:



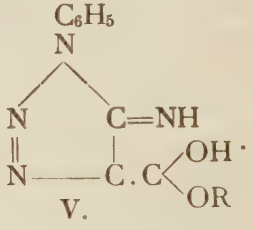
II.



III.



IV.



V.

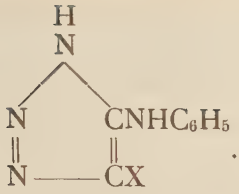
Von Formel V kann abgesehen werden, da das carboxylfreie 1-Phenyl-5-aminotriazol die Isomerieerscheinung auch zeigt.

Die Formeln II, III, IV enthalten eine an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Iminogruppe. Diese müfste durch Säuren leicht abspaltbar sein, eine Reaktion, die an den alkalilöslichen Aminotriazolen nicht beobachtet wurde.

Gegen Formel II sprechen aufserdem folgende Tatsachen:

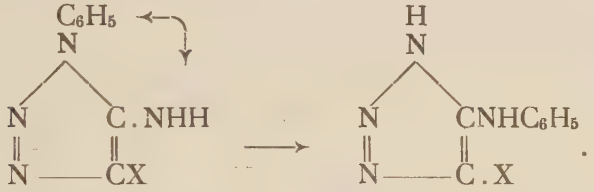
Der Körper dieser Zusammensetzung müfste bei der Synthese aus Phenylazid und Cyanessigester naturgemäfs zuerst entstehen, weil seine Bildung die kleinste Verschiebung im Cyanessigestermolekül voraussetzt, und da er saure Eigenschaften besitzt, müfste er von dem anwesenden Natriumäthylat gebunden und vor Umlagerung geschützt werden. Trotz dieser günstigen Bedingung zu seiner Entstehung wird bei der Kondensation die Verbindung I erhalten, ein Beweis dafür, dafs die Gruppierung II nicht stabil ist.

Diese Erwägungen und die Trägheit, mit der, im Gegensatz zu den Keto-Enoldesmotropen der Oxyreihe, die Umlagerung der Aminotriazole vor sich geht, machen es wahrscheinlich, dafs die Umlagerung durch eine tiefergreifende Umwälzung im Molekül zustande kommt. Somit wäre folgende Formulierung des sauren Isomeren nicht ausgeschlossen:

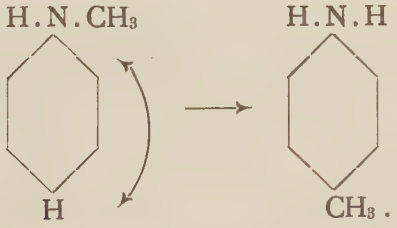


Die Frage, wie ein derartiger Körper aus dem alkaliunlöslichen Isomeren entsteht, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Als nächstliegende Erklärung, die ihrer Einfachheit halber im folgenden beibehalten werden soll, kommt die Möglichkeit eines Platzwechsels zwischen einem Aminwasserstoffatom und dem 1-Stickstoffsubstituenten in Betracht:

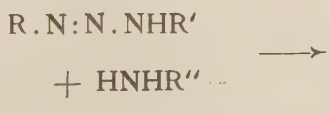


Eine derartige Wanderung erscheint befremdlich, doch ist z. B. der Austausch zwischen Methyl und dem p-Wasserstoffatom des Benzolkerns im Methylanilin, wobei p-Toluidin entsteht, eine bekannte Tatsache.

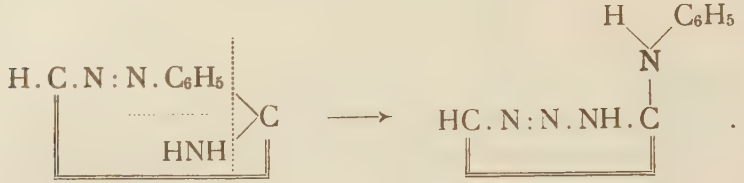


Eine zweite Erklärung, die einen komplizierteren Mechanismus voraussetzt, wäre folgende:

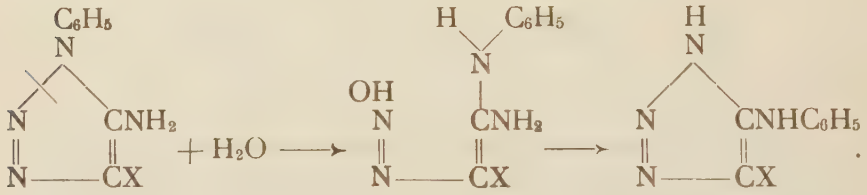
Die Umlagerung könnte, ähnlich der Umlagerung von Diazoamidoverbindungen, mit Basen verlaufen:



Da Triazole als cyklische Diazoamidoverbindungen aufgefafst werden können, so wäre der Isomerisationsvorgang als eine intramolekular verlaufende Umsetzung einer Diazoamidoverbindung mit einer Base zu formulieren:



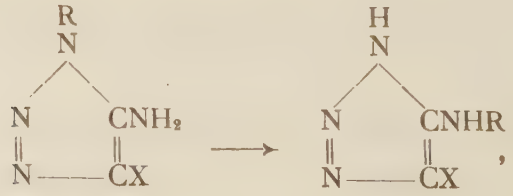

Man könnte sich das Zustandekommen der Umlagerung auch so erklären, dafs sich unter Wasseraufnahme und Ringsprengung eine Diazoverbindung bildet, welche mit der im Molekül enthaltenen Aminogruppe unter Kuppelung reagiert:




Doch sprechen gegen diese Annahme die Umstände, dafs sich die Reaktion beim Schmelzen des Körpers, also bei einer Temperatur vollzieht, bei der Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen ist, ferner dafs eine intermediär entstehende Diazoverbindung sich bei dieser Operation unter Stickstoffentwicklung zersetzen müfste.

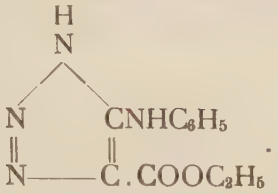
Welcher dieser drei Erklärungen man den Vorzug geben mag, tatsächlich ist es gelungen, durch Ermittlung der Konstitution der sauren Form die Richtigkeit der Annahme einer derartigen Formulierung dieses Körpers zu bestätigen.

Die beiden Isomeren sind also zu schreiben:

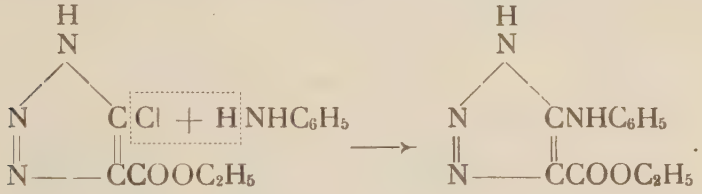


wobei das wandernde Wasserstoffatom durch ein einwertiges Radikal ersetzt sein kann.

Die ersten Versuche in dieser Richtung galten der Ermittlung der Konstitution des aus dem Wernerschen 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureäthylester durch Umlagerung erhaltenen sauren Esters, dem 5-Anilidotriazol-4-carbonsäureäthylester:



Dieser Körper müfste sich, wenn die aufgestellte Strukturformel richtig ist, aus dem phenylfreien 5-Chlortriazolcarbonsäureäthylester durch Umsatz mit Anilin herstellen lassen.

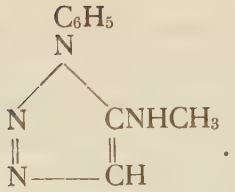


Es ist jedoch nicht gelungen, die OH-Gruppe des phenylfreien 5-Oxytriazol-4-carbonsäureäthylesters[1]) durch Chlor zu ersetzen, da sich der Ester, sowohl die Keto- als auch die Enolform, beim Zusammenbringen mit $PCl_5$, $POCl_3$ und $SOCl_2$ zersetzte.

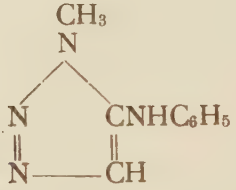
Es wurde deshalb zur Ermittlung der Konstitution des aus dem 1-Phenyl-5-methylaminotriazol durch Umlagerung erhaltenen Isomeren, das ja der sauren Form der 5-Aminotriazole entspricht, geschritten.

Die Struktur des 1-Phenyl-5-methylaminotriazols steht, wie schon gezeigt wurde, durch seine Synthese aus 1-Phenylchlortriazol und Methylamin fest.

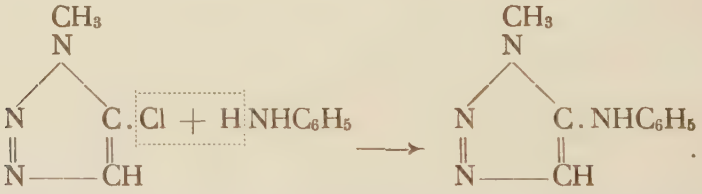
1) Ber. 39, 4390.



Dem durch Umlagerung daraus erhaltenen Isomeren kommt dann, die Richtigkeit der aufgestellten Theorie vorausgesetzt, die Formel:



zu, und dieser selbe Körper mufs aus 1-Methyl-5-chlortriazol durch Umsatz mit Anilin erhalten werden.

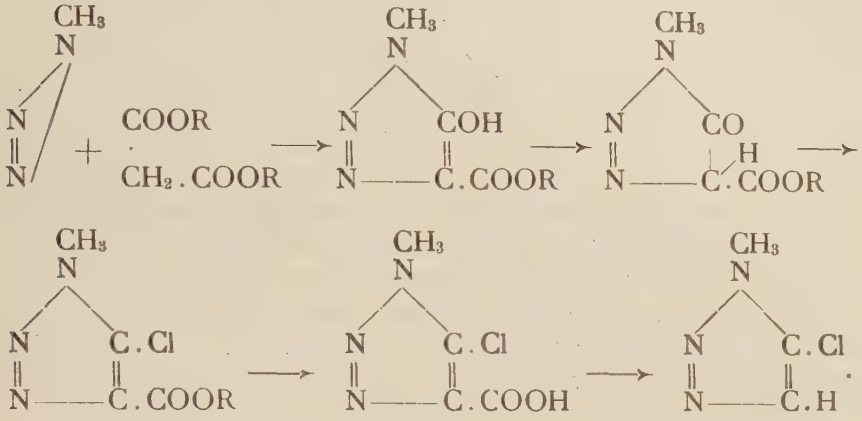


Am 1-Stickstoffatom methylierte Triazole sind nicht bekannt und es war daher die Darstellung des 1-Methyl-5-oxytriazolcarbonsäureesters die nächste Aufgabe. Diese gelang, der Darstellung des 1-Phenyl-5-oxytriazolcarbonsäureesters analog, durch Kondensation von dem gasförmigen Methylazid[1]) mit Malonester, bei Anwesenheit von Natriummethylat.

Der so erhaltene 1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester läfst sich durch Schmelzen in den desmotropen, gelben Ketoester umlagern und aus diesem erhält man durch Behandlung mit $PCl_5$ den 1-Methyl-5-chlortriazol-4-carbonsäuremethylester. Verseifen und Ab-

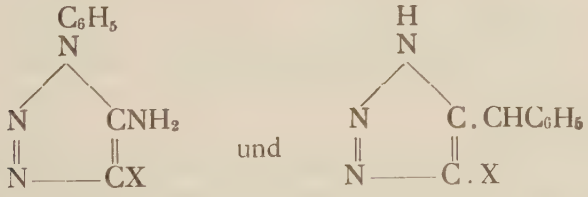
1) Ber. 38, 1573. Dimroth und Wislicenus.

spaltung der Kohlensäure aus der erhaltenen Säure führt zum 1-Methyl-5-chlortriazol.



Durch Umsetzung dieses 1-Methyl-5-chlortriazols mit Anilin bei Wasserbadtemperatur wurde nun tatsächlich ein Körper erhalten, der in allen Teilen mit dem durch Umlagerung aus dem 1-Phenyl-5-methylaminotriazol gewonnenen identisch ist. Eine Mischprobe beider Verbindungen zeigte nicht die geringste Schmelzpunktdepression. Somit bestätigt das Experiment die Richtigkeit der für die saure Form aufgestellten Konstitutionsformel.

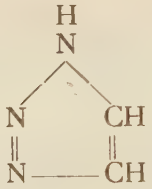
Dem Analogieschluſs auf die methylfreien Aminotriazole, die danach als 1-Phenyl-5-aminotriazole und als am 1-Stickstoffatom nicht substituierte 5-Anilidotriazole zu formulieren sind:



steht nichts im Wege, zumal die Eigenschaften der sauren Form die Richtigkeit dieser Strukturformel bestätigen.

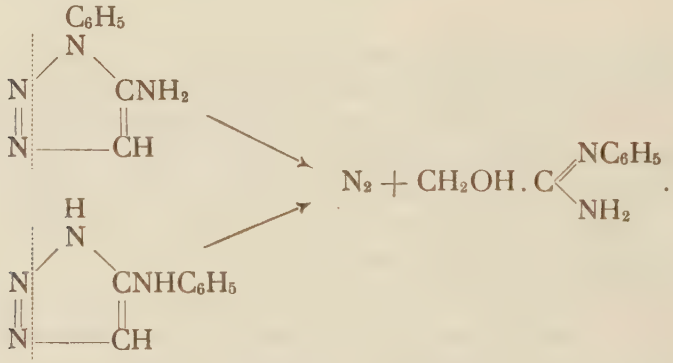
1-Phenyl-5-aminotriazol läſst sich nach Werner als primäres Amin diazotieren, die 5-Anilidotriazole dagegen bilden mit salpetriger Säure Nitrosamine, die sich leicht rückwärts spalten lassen.

Ferner bilden die 5-Anilinotriazole als echte Abkömmlinge des Triazols[1])



wie dieses schwer lösliche Silbersalze. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird der Ring bei beiden Isomeren unter Stickstoffabspaltung gesprengt und aus beiden der gleiche Körper erhalten.

Marshall führte diese Spaltung mit dem 1-Phenyl-5-aminotriazol und seinem Isomeren, dem 5-Anilidotriazol, aus und erhielt aus beiden das Glykolsäureamidin:



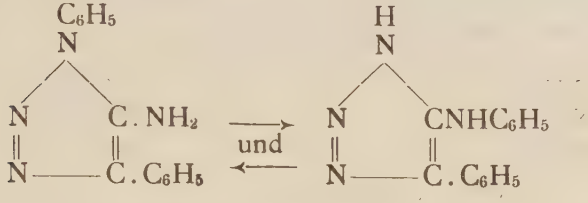
Es ist mir gelungen, diese Isomerenreihe durch zwei weitere Fälle zu bereichern, von denen der zweite von besonderem Interesse ist, da er eine Stütze für den mit den methylierten Aminotriazolen erbrachten Beweis für die Art der Umlagerung in dieser Reihe bildet.

Es hat sich gezeigt, dafs das von Werner durch Kondensation von Phenylazid mit Benzylcyanid erhaltene 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol vom Schmelzpunkt 179° sich beim Schmelzen teilweise, beim längeren Kochen mit Pyridin vollständig in ein Isomeres vom Schmelzpunkt 167° umlagert.

1) Pechmann, Ann. d. Ch. 262, 320; Bladin, Ber. 26, 27, 36; Dimroth, Ber. 35, 1038.

Das Verhalten dieser beiden Isomeren ist ganz analog dem der von Werner hergestellten isomeren Aminoester. Das Kondensationsprodukt ist in Alkali unlöslich, bildet kein Silbersalz und enthält eine diazotierbare Aminogruppe. Das daraus durch Umlagerung erhaltene Isomere ist leicht in Alkali löslich und bildet das für die am 1-Stickstoffatom nicht substituierten Aminotriazole charakteristische Silbersalz.

Den beiden Isomeren kommen also die Formeln zu:




Die Umlagerung ist reversiebel, denn beim Schmelzen des sauren Isomeren wird dieses teilweise in den alkaliunlöslichen Körper zurückverwandelt.

Ein roh angestellter Versuch gibt ein Bild von den Gleichgewichtszuständen, die in den Schmelzen beider Körper herrschen.

Es wurde gefunden für:

1 g 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol 1 g 4-Phenyl-5-anilidotriazol

1.4-Diphenyl-5-aminotriazol

0,201 g 0,316 g

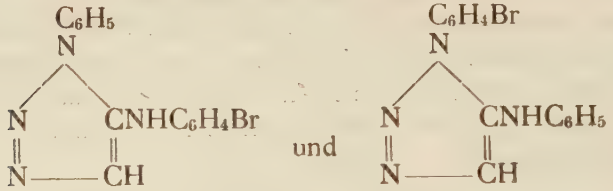
1-Phenyl-5-anilidotriazol

0,758 g 0,609 g.

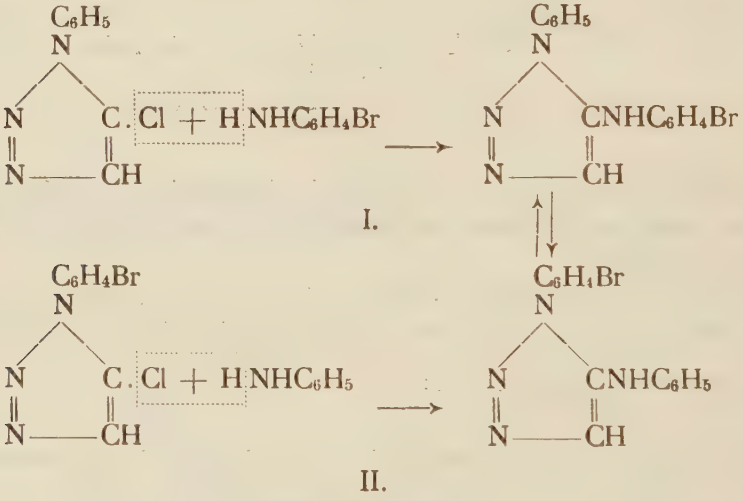
Ein Gemenge beider Körper zu annähernd gleichen Teilen beginnt bei 140° zu sintern.

Für die Frage nach der allgemeinen Gültigkeit der besprochenen Umlagerung in der 5-Aminotriazolreihe war es von grofsem Interesse, einen Fall aufzufinden, in welchem ein aromatischer Substituent des 1-Stickstoffatoms bei der Umlagerung den Platz mit einem anders beschaffenen aromatischen Substituenten der 5-Aminogruppe tauscht.

Zu diesem Zweck sollten die beiden Isomeren:



aus dem 1-Phenylchlortriazol durch Umsatz mit p-Bromanilin und dem 1-Bromphenylchlortriazol durch Umsatz mit Anilin hergestellt und ineinander umgelagert werden.



Da das dem 1-Phenyl-5-chlortriazol analoge 1-Bromphenyl-5-chlortriazol noch nicht bekannt war, wurde es nach der schon beschriebenen Methode aus dem von Stahl[1]) hergestellten 1-Bromphenyl-5-oxytriazolcarbonsäureester hergestellt.

Das 1-Phenyl-5-chlortriazol nun reagiert sehr leicht beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit p-Bromanilin und es resultiert eine Verbindung vom Schmelzpunkt 147° und der erwarteten Zusammensetzung.

Schwieriger reagiert das 1-Bromphenyl-5-chlortriazol mit Anilin, denn die Umsetzung ist erst nach mehrstündigem Kochen in alko-

1) Dissertation des Herrn Stahl, Tübingen 1904.

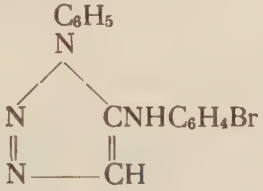
holischer Lösung erreicht. Es resultiert bei dieser Reaktion nicht, wie zu erwarten wäre, ein Isomeres des Körpers vom Schmelzpunkt 147°, sondern eine Substanz, die in allen Teilen mit der aus 1-Phenylchlortriazol mit p-Bromanilin gewonnenen identisch ist.

Man muſs daraus schlieſsen, daſs bei einer dieser Umsetzungen Umlagerung erfolgt ist.

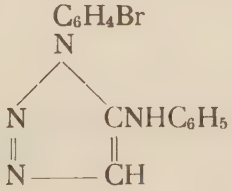
Bei welcher der beiden Reaktionen dies geschieht, wurde nicht festgestellt, und damit kann auch die Frage nach der Konstitution der erhaltenen Substanz nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden.

Es erscheint wahrscheinlich, daſs die Umsetzung des viel leichter reagierenden 1-Phenylchlortriazols eine einfache Substitutionsreaktion ist, während bei den energischeren Bedingungen, die zur Umsetzung des 1-p-Bromphenylchlortriazols mit Anilin nötig sind, leicht eine Umlagerung erfolgen kann.

Ist diese Annahme richtig, so ist dem Reaktionsprodukt die Formel:



zuzuerteilen, und seine Entstehung bei der Reaktion II erklärt sich demnach dahin, daſs zwar primär der Körper



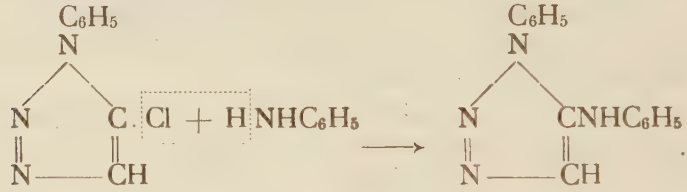
entsteht, dieser sich aber durch den kochenden Alkohol in das Isomere vom Schmelzpunkt 147° umlagert.

Daſs tatsächlich zwei Isomere existieren, konnte durch Schmelzen der erhaltenen Substanz nachgewiesen werden. Die wieder erkaltete kristallinische Schmelze zeigte einen um 10° niedrigeren unscharfen Schmelzpunkt. Diese Depression kann, da die Verbindung unzersetzt schmilzt, nur darauf zurückgeführt werden, daſs sie sich teilweise rückumlagert, analog den Wernerschen Aminoestern, dem

Diphenylaminotriazol und dem 4-Phenylanilidotriazol, und dadurch ein Gemisch beider Isomerer entsteht.

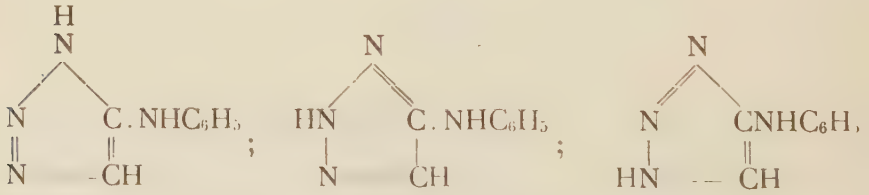
Eine Trennung dieser in der Schmelze enthaltenen beiden Körper wird schwer durchführbar sein, da, wie schon ein Blick auf die Formeln zeigt, die beiden Isomeren in Eigenschaften und Löslichkeiten einander sehr ähnlich sein werden.

Das den Forderungen der aufgestellten Theorie gemäfs nicht umlagerbare 1-Phenyl-5-anilidotriazol, Austausch der beiden Phenylreste ergibt denselben Körper, wurde durch Umsetzung von 1-Phenylchlortriazol mit Anilin bei Wasserbadtemperatur dargestellt.



Es stellt eine schön kristallisierende, weifse Substanz vom Schmelzpunkt 142° dar und blieb trotz energischer Umlagerungsbedingungen, wie Erhitzen im Einschmelzrohr mit Pyridin auf 150°, unverändert. Die wieder erstarrte Schmelze des unzersetzt schmelzenden Körpers zeigte keinerlei Depression des Schmelzpunktes.

Die am Stickstoff nicht substituierten Anilidotriazole sind tautomer[1]),

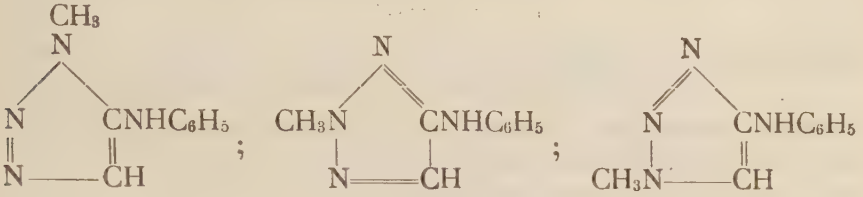


entsprechen also nicht drei verschiedenen Individuen, denn die Wanderung des Wasserstoffatoms erfolgt so schnell, dafs der Körper nicht in den drei verschiedenen Stadien festgehalten werden kann.

Durch Methylierung wäre die Möglichkeit gegeben, den Sitz des Wasserstoffatoms zu bestimmen.

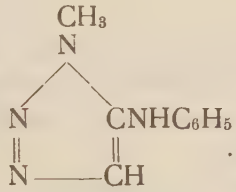
1) Über Tautomerie beim Triazol und analoge Fälle in der Pyrazolreihe. Dimroth, Ber. 35, 1038.

Die von Marshall und mir angestellten Methylierungsversuche führten nun tatsächlich zu drei verschiedenen, mit gröfster Wahrscheinlichkeit den drei tautomeren Formen des am Stickstoff nicht substituierten Anilidotriazols entsprechenden methylierten Produkten,

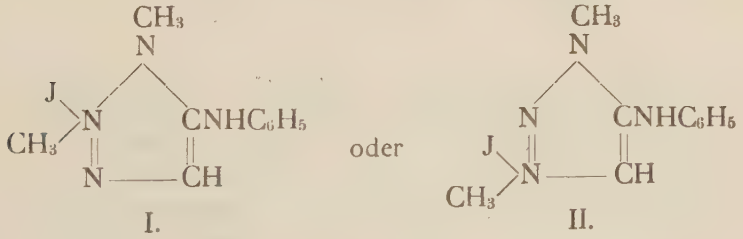


doch sei bemerkt, dafs diese Arbeiten über das komplizierte Gebiet keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Abgeschlossenheit machen.

Die Konstitution des am 1-Stickstoffatom methylierten Anilidotriazols vom Schmelzpunkt 172° steht durch seine Synthese aus Methylazid und Malonester fest:



Diese Verbindung liefert, mit Jodmethyl behandelt, ein Jodmethylat vom Schmelzpunkt 182°, dem entweder die Formel:

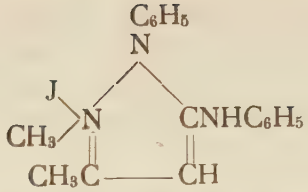


I. oder II.

zuzuerteilen ist.

Formel I verdient den Vorzug wegen der grofsen Ähnlichkeit dieses Körpers mit einem Jodmethylat der Pyrazolreihe, dem von Michael[1]) hergestellten Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols

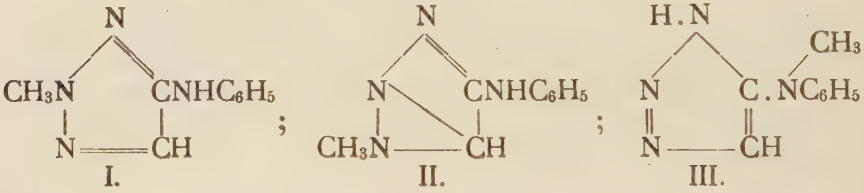
1) Ber. 36, 3271; Ann. d. Ch. 339, 117.



Beide Körper liefern mit Alkali eine gelbe, gut kristallisierte Substanz.

Das 5-Anilinotriazol liefert in alkalischer Lösung, mit Methylsulfat behandelt, eine Substanz vom Schmelzpunkt 198°, die isomer mit dem 1-Methyl-5-anilinotriazol vom Schmelzpunkt 172° ist.

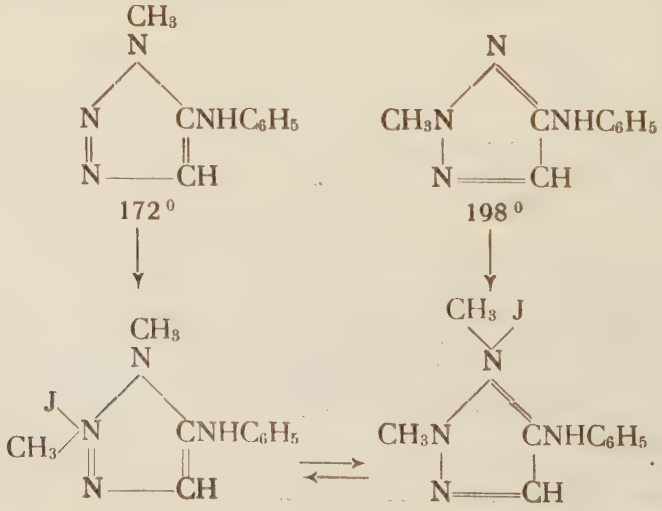
Für diese kommen die Formeln:



in Betracht.

Formel III ist auszuschliefsen, da mit Eintritt der Methylgruppe die saure Reaktion des Körpers verschwindet und dies nur durch Substitution eines am Triazolstickstoff sitzenden sauren Wasserstoffatoms bedingt sein kann.

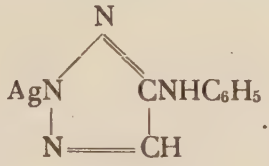
Formel I verdient vor Formel II den Vorzug, weil der Stoff, mit Jodmethyl behandelt, dasselbe Jodmethylat wie das Isomere vom Schmelzpunkt 172° liefert.



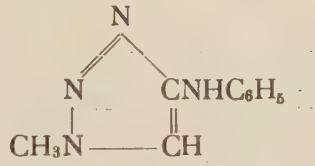
Diese beiden Formeln des Jodmethylats sind als tautomer zu betrachten.

Bei Versuchen, das Silbersalz des 5-Anilidotriazols mit Jodmethyl in ätherischer Lösung bei 100° umzusetzen, wurde neben einigen Zersetzungsprodukten das Isomere vom Schmelzpunkt 198° erhalten.

Der Schluſs, daſs das Silbersalz als Osotriazol zu formulieren ist, liegt nahe:




Ein dritter Methylierungsversuch, angestellt mit dem 5-Anilidotriazol in ätherischer Lösung mit Diazomethan, ergab neben wenig der Verbindung vom Schmelzpunkt 172°, ein drittes Isomeres von dem auffallend niedrigen Schmelzpunkt 54°. Für diesen Körper kommt als wahrscheinlichste Formel:




in Betracht.

Er zeigt keine saure Reaktion mehr, es kann also Substitution am Anilinorest nicht eingetreten sein. Da die Methylgruppen der Körper vom Schmelzpunkt 172° und 198° die Plätze am ersten und am zweiten Stickstoffatom bereits einnehmen, so bleibt nur noch das dritte Stickstoffatom als Platz für die eingetretene Methylgruppe übrig.

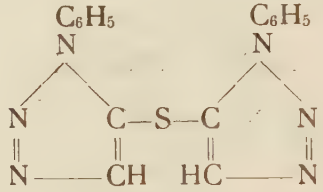
Man könnte daran denken, daſs die Substanz vom Schmelzpunkt 54° zwei Methylgruppen enthielte. Bei der Analyse würde dies im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt einen geringen Unterschied bedingen, doch liegt die Differenz im Stickstoffgehalt auſserhalb der analytischen Fehlergrenze.

## III.

### Isomerie bei geschwefelten Triazolen.

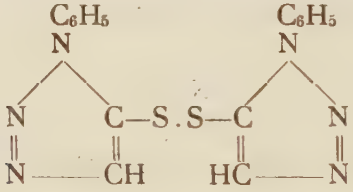
Es war bei der grofsen Reaktionsfähigkeit des 5-Chloratoms im 1-Phenyl-5-chlortriazol zu erwarten, dafs durch Umsatz dieser Verbindung mit Alkalisulfiden eine Reihe interessanter Körper zu erhalten sei.

So wurde durch Kochen von 1-Phenyl-5-chlortriazol mit $Na_2S$ in alkoholischer Lösung das 1-Phenyltriazol-5-sulfid:



erhalten, ein schön kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 112°.

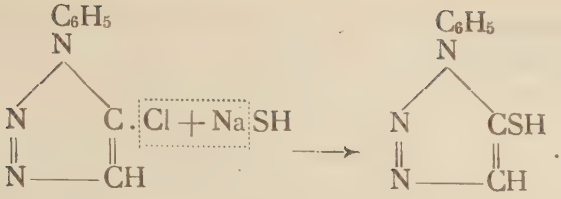
Ferner wurden Versuche zur Darstellung des Disulfids:



unternommen, doch ergab sich beim Kochen von 1-Phenyl-5-chlortriazol in alkoholischer Lösung mit $Na_2S_2$ das Sulfid vom Schmelzpunkt 112° und freier Schwefel.

Sicherlich ist diese Substanz beim Arbeiten bei Zimmertemperatur zu erhalten, doch wendete ich meine Aufmerksamkeit dem interessanteren Umsetzungsprodukt von 1-Phenylchlortriazol mit NaSH zu, an dem eine dritte Art reversiebler Isomerie festgestellt werden konnte.

Läfst man auf eine alkoholische 1-Phenylchlortriazollösung einen Überschufs von wäfsriger NaSH-Lösung bei Zimmertemperatur einwirken, so scheiden sich nach einigen Tagen lange, weifse Nadeln eines Körpers vom Schmelzpunkt 173° ab, dem gemäfs seiner Entstehung die Konstitution eines Merkaptans zukäme.

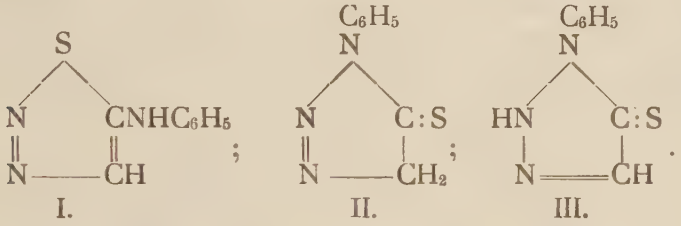


Dabei ist zu bemerken, daſs die Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern daſs bei der angegebenen Arbeitsweise sich der gröſste Teil des Phenylchlortriazols zu dem Sulfid vom Schmelzpunkt 112° umsetzt.

Die so erhaltene Substanz zeigt jedoch die charakteristischen Eigenschaften der Merkaptane nicht. Sie ist in kalter Natronlauge fast unlöslich und ihre alkoholische Lösung entfärbt Jodlösung nicht.

Es kann ihr also die Merkaptanformel nicht zukommen.

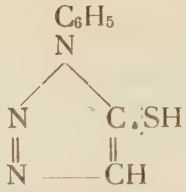
Weitere für sie in Betracht kommende Strukturmöglichkeiten sind folgende:



Gegen Formel I, die eine tiefgreifendere Umwälzung bei der Entstehung des Körpers, ähnlich der Umlagerung bei den Aminotriazolen, voraussetzt, spricht seine Darstellung bei Zimmertemperatur, ferner der Umstand, daſs diese Formel, analog dem 5-Anilidotriazol, basische Eigenschaften fordert, die der Körper nicht aufweist. Formel II, das Analogen zum 1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäureester, kommt nicht in Betracht, da der Körper mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid gelbliche Salze bildet, welche Tatsache durch diese Formulierung nicht erklärt würde. Es bleibt also nur die Formel III übrig, die auch tatsächlich den besten Ausdruck für die Eigenschaften der Verbindung und ihre Fähigkeit, ein Silbersalz zu bilden, darstellt.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 173° ist zwar in kaltem Alkali unlöslich, geht aber beim Erwärmen langsam in Lösung. Setzt man zu dieser Lösung, nach dem Erkalten, überschüssige verdünnte Salzsäure, so fällt ein Isomeres vom Schmelzpunkt 65° und ganz anderen Eigenschaften aus.

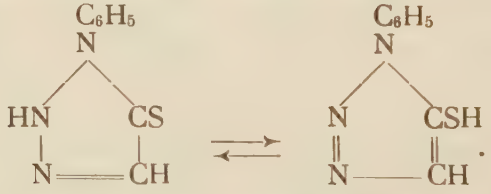
Es kann kein Zweifel herrschen, dafs diesem neuen Isomeren die Merkaptanformel:



zuzuschreiben ist, denn alle Eigenschaften bestätigen diese Annahme. Es ist wie alle Merkaptane in kaltem Alkali leicht löslich, gibt mit Silberlösung und Quecksilberchlorid weifse, schwer lösliche Salze. Die alkoholische Lösung entfärbt Jodlösung augenblicklich und beim Verdünnen mit Wasser fällt eine neue Substanz, ohne Zweifel das Disulfid, aus.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine dunkle Grünfärbung, die beim Umschütteln sofort verschwindet. Die einzige Tatsache, die durch diese Formulierung nicht erklärt wird, ist die Bildung eines Chlorhydrats beim Zusammenbringen des Körpers mit Salzsäure, eine Reaktion, die auch basische Eigenschaften voraussetzt.

Diese neue Umlagerung, Wanderung des am 2-Stickstoffatom sitzenden Wasserstoffs zum 5-Schwefelatom, ist reversiebel.

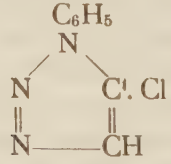


Beim Erhitzen des Merkaptans mit Gasolin im Einschmelzrohr auf 100° entsteht, neben einigen Zersetzungsprodukten, der Körper vom Schmelzpunkt 173° zurück.

---

## Experimenteller Teil.

### 1-Phenyl-5-chlortriazol.



Diese Substanz wurde nach Angaben von Dimroth und Marshall auf folgende Weise hergestellt:

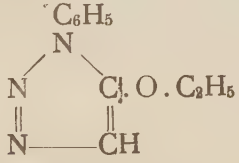
32 g des durch Kondensation von Phenylazid mit Malonester hergestellten 1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäuremethylesters werden mit 37 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die lebhafte Reaktion eintritt, bei der Salzsäure in Strömen entweicht. Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum bei 100° abdestilliert. Der dickflüssige Rückstand wird aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Er stellt den 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäuremethylester dar und schmilzt bei 87—88°. Die Ausbeute beträgt 28—30 g.

30 g dieses gechlorten Esters werden in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Ätzkali bei Zimmertemperatur versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der gechlorten Säure ab und wird abgesaugt.

Die aus der wäfsrigen Lösung dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzte 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäure kristallisiert in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° und es werden ungefähr 23 g dieser Substanz erhalten.

Die vollkommen trockene Säure wird im Ölbad wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie Kohlensäure abspaltet und in das 1-Phenyl-5-chlortriazol übergeht. Dieser als dickes Öl zurückbleibende Körper schmilzt, aus viel Gasolin umkristallisiert, bei 50°, die Ausbeute beträgt 13 g.

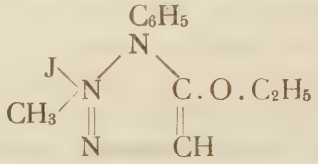
### 1-Phenyl-5-äthoxytriazol.



10 g 1-Phenyl-5-chlortriazol, in Alkohol gelöst, werden mit Natriumäthylat aus 4 g Natrium bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Nach mehrtägigem Stehen hat sich Kochsalz abgeschieden und es fällt auf Zusatz von viel Wasser ein Öl aus, das beim Impfen mit einem Kristall der Äthoxyverbindung erstarrt. Aus Gasolin umkristallisiert, wird der Körper in länglichen, weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 64° erhalten und ist, wie durch Mischprobe festgestellt wurde, identisch mit der durch Umsatz des Silbersalzes des 1-Phenyl-

5-oxytriazolcarbonsäureesters mit Jodäthyl, Verseifen und Kohlensäureabspaltung erhaltenen Verbindung. Die Ausbeute beträgt 5,5 g.

Jodmethylat der Äthoxyverbindung.



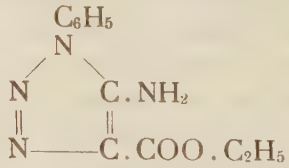
5,5 g 1-Phenyl-5-äthoxytriazol werden mit 12 g Jodmethyl und 50 ccm Alkohol im Einschlufsrohr 12 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten der braunen Lösung kristallisiert in glänzenden, braunen Blättchen ein schwer lösliches Perjodid aus. Dieses wird fein gepulvert, in Wasser suspendiert und durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wird nach Abfiltrieren von abgeschiedenem Schwefel eine wasserklare Lösung erhalten, bei deren vorsichtigem Eindunsten im Vacuumexsiccator sich das Jodmethylat in grofsen, weifsen Rhomben ausscheidet. Aus Chloroform umkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei ungefähr 106°; sie färbt sich beim längeren Stehen unter Zersetzung gelb und braun und wird von Natronlauge in ein farbloses Öl verwandelt, das beim Erwärmen in Lösung geht und beim Erkalten wieder ausfällt.

Es wurde eine Analyse mit einem nach einstündigem Stehen im dunklen Exsiccator gelb gefärbten Präparat ausgeführt, die folgende Zahlen ergab:

0,3932 g gaben 47,5 ccm N bei 20° und 708 mm Druck,
0,3422 g gaben 0,2500 g AgJ.

| Berechnet für $C_{11}H_{14}N_3OJ$: 330,97: | Gefunden: |
|---|---|
| N 12,72% | 13,11% |
| J 38,34% | 39,47%. |

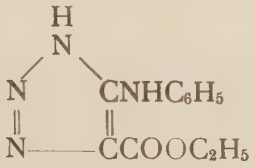
1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureäthylester.



29,75 g Phenylazid und 28,25 g Cyanessigsäureäthylester werden, nach Werner, in einer Lösung von 5,5 g Natrium in 150 ccm Alkohol

unter Kühlung mit Wasser kondensiert. Die Reaktion tritt in zehn Minuten ein, wobei sich das Gemisch unter Erwärmung trübt. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Kondensationsprodukt kristallinisch ausfällt. Es besteht aus fast reinem 1-Phenyl-5-Aminotriazol-4-carbonsäureäthylester und hat nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 123°. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie.

### Umlagerung in den 5-Anilidotriazol-4-carbonsäureäthylester.



Diese Umlagerung wird nach Werner durch Kochen mit Natriumäthylat bewirkt.

Bequemer gelangt man zum Ziel, wenn man den 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureäthylester fünf Stunden lang am Rückflufskühler mit drei Teilen trockenem Pyridin kocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der 5-Anilidotriazolcarbonsäureäthylester aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 130° hat. Er reagiert stark sauer und fällt beim Einleiten von Kohlensäure aus seiner Lösung in Soda wieder aus. Mit Silberlösung gibt er ein weifses, käsiges Silbersalz, welches in verdünnter Essigsäure, Salpetersäure und Ammoniak unlöslich ist, löslich aber unter Zersetzung in heifser Salpetersäure. Die Umlagerung erfolgt quantitativ.

### Verseifung der beiden isomeren Ester vom Schmelzpunkt 123° und 130°.

Die Verseifung des 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureäthylesters ist von Werner durch Kochen mit alkoholischem Kali ausgeführt worden, doch erfolgt sie beim Zusammenbringen des Esters mit der berechneten Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung schon beim Schütteln bei Zimmertemperatur und führt zur 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 142°.

Die Verseifung des umgelagerten Esters vom Schmelzpunkt 130° geht sehr viel langsamer vor sich.

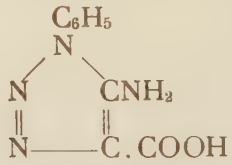
3 g Ester werden mit 4,5 g Kali (grofser Überschufs) in absolut äthylalkoholischer Lösung drei Tage lang unter Rückfluſs gekocht. Es scheidet sich kristallinisch das Kaliumsalz der Säure ab, das abgesaugt wird. Aus der wäfsrigen Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die 5-Anilidotriazolcarbonsäure aus, die, mehrmals aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 153° hat und isomer mit der Säure vom Schmelzpunkt 142° ist.

Analyse: 0,2681 g gaben 66,5 ccm N bei 18° und 722,5 mm Druck.

| Berechnet für $C_9H_8O_2N_4$: 204,6: | Gefunden: |
|---|---|
| N 27,50% | 27,66%. |

Vergleichung der isomeren Säuren vom Schmelzpunkt 142° und 153°.

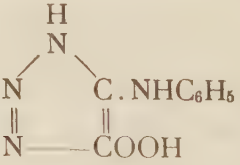
1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäure.



Diese Säure vom Schmelzpunkt 142° ist in warmem Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in derben Prismen aus. Sie ist ferner löslich in viel warmem Alkohol, schwer löslich in Benzol. Auf Zusatz von viel Silberlösung zur wäfsrigalkoholischen Lösung der Säure fällt ein weifser, gelatinöser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen wieder löst. Eine überschüssiges Ammoniak enthaltende Lösung gibt mit Silbernitrat keine Fällung.

Die

5-Anilidotriazolcarbonsäure



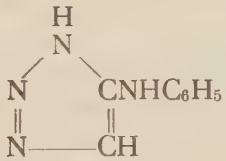
vom Schmelzpunkt 153°, ist in warmem Wasser ziemlich löslich und kristallisiert daraus in Schüppchen aus. Sie ist ferner sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Auf Zusatz von Silber-

lösung zur wäfsrig-alkoholischen Lösung der Säure fällt ein weifses, käsiges Silbersalz, schwer löslich in verdünnter Essigsäure und Salpetersäure, löslich in heifser Salpetersäure unter Zersetzung. In einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung wird auch bei dieser Säure kein Niederschlag mit Silbernitrat erhalten.

### Synthese der 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 142°.

Löst man 2 g 1-Phenyl-5-chlortriazolcarbonsäure in 15 ccm wäfsrigem Ammoniak und läfst bei Zimmertemperatur mehrere Monate lang stehen, so stellt das durch Zusatz von verdünnter Salzsäure isolierte, gewaschene und aus Alkohol umkristallisierte Reaktionsprodukt eine Säure dar, die bei 142° unter Gasentwicklung schmilzt und, wie durch Mischprobe, die keine Depression des Schmelzpunktes ergab, nachgewiesen wurde, identisch mit der von Werner durch Verseifung des 5-Aminoesters vom Schmelzpunkt 123° erhaltenen Säure ist.

### 5-Anilidotriazol.



Diese Substanz wurde von Werner durch Kohlensäureabspaltung aus der Säure vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Erhitzt man die trockene Säure vom Schmelzpunkt 153° wenig über ihren Schmelzpunkt, so spaltet auch sie Kohlensäure ab. Durch Auskochen der Schmelze mit Wasser und Abfiltrieren von gebildeter Schmiere erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 139°, die identisch mit dem von Werner erhaltenen Körper ist. Eine Mischprobe zeigte keinerlei Depression des Schmelzpunktes.

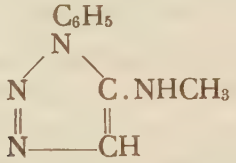
Das 5-Anilidotriazol ist spielend in Alkali löslich und fällt aus seiner Lösung in Soda beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus. Es kristallisiert aus Wasser in grofsen, glänzenden Blättchen und bildet mit Silberlösung ein weifses, käsiges Silbersalz, unlöslich in verdünnter Essigsäure, Salpetersäure und Ammoniak, löslich unter Zersetzung in heifser Salpetersäure. Zur Analyse wurde das fein-

gepulverte Salz in heifsem Wasser suspendiert und durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

0,3303 g gaben 0,1523 g $Ag_2S$.

| Berechnet für $C_8H_7N_4Ag$: 267,09: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag 40,39% | 40,15%. |

1-Phenyl-5-methylaminotriazol.



5 g 1-Phenyl-5-chlortriazol in 20 g Alkohol gelöst läfst man mit 20 g 33prozentigem wäfsrigem Methylamin (grofser Überschufs) zusammen drei bis vier Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen. Beim Abdunsten der Flüssigkeit im Schwefelsäureexsiccator scheiden sich grofse, schwach gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 95° aus. Zur Reinigung wäscht man mit wenig eiskaltem Wasser, um gebildetes salzsaures Methylamin, und dann mit Äther, um etwa unverändertes Chlortriazol zu entfernen und kristallisiert den Körper aus Benzol um. Die Ausbeute beträgt ca. 3 g.

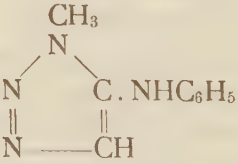
Das 1-Phenyl-5-methylaminotriazol kristallisiert in derben Prismen, die einen Stich ins Gelbliche haben, und schmilzt bei 102°.

Es ist in heifsem Wasser ziemlich, in warmem Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Äther und Gasolin; in kalter verdünnter Salzsäure ist es löslich und wird durch Alkali wieder ausgefällt.

Analyse: 0,2340 g gaben 68,5 ccm N bei 16° und 708,5 mm Druck.

| Berechnet für $C_9H_{10}N_4$: 174,16: | Gefunden: |
|---|---|
| N 32,23% | 32,19%. |

Umlagerung in das 1-Methyl-5-anilidotriazol.

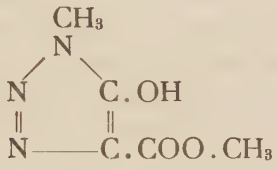


Das 1-Phenyl-5-methylaminotriazol lagert sich beim Kochen mit Pyridin vollständig in das Isomere 1-Methyl-5-anilidotriazol vom

Schmelzpunkt 172° um, das durch Zusatz von Wasser zur Pyridinlösung ausfällt. Auch beim mehrstündigen Kochen mit Wasser tritt diese Umlagerung ein und beim Erkalten kristallisiert die Verbindung vom Schmelzpunkt 172° aus. Es empfiehlt sich daher nicht, Wasser als Kristallisationsmittel für die Verbindung vom Schmelzpunkt 102° zu benutzen, da sich immer ein Teil davon umlagert.

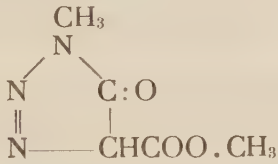
Eine kleine Probe der Substanz wurde im Reagenzglas im Paraffinbad geschmolzen und die Temperatur auf 110° gesteigert. Beim Animpfen der Schmelze mit einem Kristall des Isomeren vom Schmelzpunkt 172° begann sofort Kristallisation und in einigen Minuten war die ganze Schmelze erstarrt und schmolz bei 172° wieder.

1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester



**und**

1-Methyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester



Der 1-Methyl-5-oxytriazolcarbonsäuremethylester wird durch Kondensation von Methylazid mit Malonsäuremethylester hergestellt.

Das zur Darstellung des Methylazids nötige Natriumazid wurde nach der Methode von Dennis und Brown[1]) aus Natriumamid und Stickoxydul hergestellt und das daraus durch Behandlung mit Methylsulfat erhaltene Methylazid nach der von Dimroth und Wislicenus[2]) gegebenen Vorschrift.

50 g Dimethylsulfat werden bei Wasserbadtemperatur in 800 ccm einer ca. 2prozentigen alkalischen Natriumazidlösung lang-

1) Zeitschr. f. anorg. Ch. 40, 568.
2) Ber. 38, 1573.

sam eingetropft und das entstandene, mit Natronkalk und Chlorcalcium getrocknete, gasförmige Methylazid in eine stark abgekühlte Lösung von 20 g Malonsäuremethylester und 3,5 g Natrium in 60 ccm absolutem Methylalkohol, die sich in einer Einschmelzröhre befindet, eingeleitet. Nach drei bis vier Stunden unterbricht man die Operation, schmilzt das Rohr zu und erwärmt das Reaktionsgemisch einen halben Tag lang im Wasserbad. Nach dieser Zeit haben sich im Rohr Kristalle von methylkohlensaurem Natrium abgeschieden. Der gesamte Rohrinhalt, Kristalle und Flüssigkeit, wird in eine flache Schale gebracht, und der Alkohol im Exsiccator weggedunstet. Der erhaltene bräunliche Kristallkuchen wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich unter Kohlensäureabspaltung das als Nebenprodukt entstandene methylkohlensaure Natrium zersetzt und der gebildete Oxyester aus seinem Natriumsalz in Freiheit gesetzt wird. Nach dem Abdunsten der Salzsäure im Vacuumexsiccator hinterbleibt ein Gemenge von Kochsalz und 1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester, welch letzterer dem Gemisch durch heifsen Alkohol entzogen werden kann. Beim Erkalten kristallisiert der Ester aus und wird durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Weifse charakteristische sechseckige Kristalle vom Schmelzpunkt 136°, sehr leicht löslich in heifsem, mäfsig in kaltem Alkohol, leicht löslich in Wasser, mit stark saurer Reaktion, ebenso leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer löslich bis unlöslich in Benzol, Gasolin und Äther.

Die leichte Alkalilöslichkeit und eine intensiv rotbraune Eisenchloridreaktion charakterisieren den Körper als Enol.

Analyse: 0,1783 g gaben 43,5 ccm N bei 20,5° und 720,5 mm Druck.

| Berechnet für $C_5H_7N_3O_3$: 157,12: | Gefunden: |
|---|---|
| N 26,81% | 26,90%. |

### Umlagerung in den Ketoester.

Während der 1-Phenyl-5-oxytriazolester bei kurzer Behandlung mit warmem Alkohol bereits Umlagerung in den Ketoester erfährt, kann der 1-Methyl-5-oxytriazolcarbonsäuremethylester aus diesem Lösungsmittel unbedenklich umkristallisiert werden, ist also stabiler als ersterer. Wird der Körper auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, so lagert er sich um und es wird beim Abkühlen der Schmelze und

Reiben mit dem Glasstab der 1-Methyl-5-triazoloncarbonsäuremethylester in grofsen gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 75° erhalten, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden können. Die so erhaltenen gelben Nadeln sind leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Gasolin löslich und unlöslich in kaltem Alkali. Mit Eisenchlorid geben sie keine Farbreaktion.

## Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Enolester findet lebhafte Reaktion statt. Es entweicht Salzsäuregas in Strömen und es wird ein gelbes Öl, in dem ein fester gelber Körper suspendiert ist, erhalten. Wird das gebildete Phosphoroxychlorid durch Eiswasser zersetzt, so vermehrt sich die Menge des festen, Körpers und nach längerem Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit weifse Nadeln ab. Kocht man die gelbe Substanz mit Wasser, so verliert sie ihre Farbe und geht in Lösung und beim Erkalten kristallisieren weifse Nadeln aus, die mit den oben erwähnten identisch sind.

Diese weifsen Nadeln wurden als freie 1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäure identifiziert. Die Ausbeute bleibt weit hinter der zu erwartenden zurück und es hat sich gezeigt, dafs man auch hier zweckmäfsig vom Ketoester ausgeht.

4 g Ketoester werden mit 5,6 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die lebhafte Reaktion, bei der Salzsäuregas entweicht, zu Ende ist und das Reaktionsgemisch ein klares Öl bildet, das eine Lösung des gechlorten Esters in Phosphoroxychlorid darstellt. Letzteres wird unter starker Kühlung vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, wobei der in kaltem Wasser schwer lösliche 1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäuremethylester ausfällt. Die Ausbeute beträgt 1,6 g. Umkristallisiert aus Benzol-Gasolin bildet er weifse, längliche Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, die leicht in warmem Alkohol und Benzol, schwer in Gasolin löslich sind.

## Verseifung des Esters.

Die Verseifung des gechlorten Esters wird mit der genau berechneten Menge Kali in methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur bewirkt, wobei sich das Kaliumsalz der Säure in atlasglänzenden Nädelchen ausscheidet. Das Salz wird abgesaugt, in

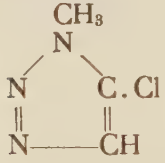
Wasser gelöst und aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die 1-Methyl-5-chlortriazol-4-carbonsäure aus. Sie kristallisiert in weifsen Nädelchen, die unter Kohlensäureentwicklung bei 167° schmelzen.

Analyse: 0,3190 g gaben 0,2842 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_4N_3O_2Cl$: 161,57: Cl 21,94%  Gefunden: 22,02%.

Das

1-Methyl-5-chlortriazol



wird aus der gechlorten Säure durch Erhitzen des trockenen Körpers auf seinen Schmelzpunkt, wobei er Kohlensäure abspaltet, gewonnen. Es stellt ein dickflüssiges Öl dar, das trotz starken Kühlens und Reiben mit dem Glasstab nicht kristallisiert erhalten wurde.

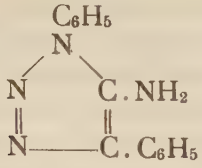
Zur

Umsetzung mit Anilin

wird dieses Öl mit der berechneten Menge (2 Mol) Anilin zusammengebracht und zirka sechs Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten des Gemisches kristallisiert eine Substanz aus, die durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin befreit, und zu ihrer Reinigung aus Wasser umkristallisiert wird.

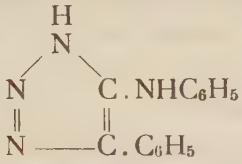
Dieser Körper ist in allen Teilen identisch mit dem 1-Methyl-5-anilinotriazol, das durch Umlagerung des 1-Phenyl-5-methylaminotriazols erhalten wurde. Er kristallisiert wie dieses in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 172°, die in heifsem Wasser löslich sind, löslich ferner in warmer verdünnter Salzsäure und auf Zusatz von $PtCl_6$ ein blafsgelbes Chlorplatinat in Nädelchen bilden. Die angestellte Mischprobe zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

1.4-Diphenyl-5-aminotriazol.



Diese Verbindung wurde nach Angaben von Werner wie folgt dargestellt. 47,6 g Phenylazid und 46,8 g Benzylcyanid werden in einer Lösung von 9,2 g Natrium in 240 ccm absolutem Alkohol eingetragen und die eintretende Erwärmung durch Wasserkühlung gemildert. Das Kondensationsprodukt scheidet sich nach kurzer Zeit kristallinisch aus und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 66 g. Das so erhaltene 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol kristallisiert in Blättchen vom Schmelzpunkt 179° und ist in Alkali unlöslich. Mit Salzsäure bildet es in weifsen Kriställchen ein Chlorhydrat, unlöslich in konzentrierter Salzsäure, löslich in verdünnter.

Umlagerung in das 4-Phenyl-5-anilidotriazol.



3 g 1.4-Diphenylaminotriazol werden mit 10 g trockenem Pyridin unter Rückfluſs gekocht. Nach 12 Stunden ist die Umlagerung vollständig, was sich daran erkennen läſst, daſs das durch Wasserzusatz ausgefällte Umlagerungsprodukt sich restlos in verdünntem Alkali auflöst. Das 4-Phenyl-5-anilidotriazol fällt auf Zusatz von Wasser zur Pyridinlösung zunächst ölig, erstarrt aber dann beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab zu Nadeln, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 167° zeigen. Es ist leicht in warmem Alkohol löslich, ebenso in Äther, schwerer in Benzol, schwer in Gasolin. In heifser verdünnter Salzsäure ist es ziemlich schwer löslich; beim Erkalten kristallisiert in langen Nadeln ein Chlorhydrat aus, das in konzentrierter Salzsäure ziemlich schwer löslich ist und durch Zusatz von Wasser hydrolytisch gespalten wird. In konzentrierter Salzsäure ist das 4-Phenyl-5-anilidotriazol wegen

der Chlorhydratbildung sehr schwer löslich, leicht aber in verdünnter Natronlauge und Natriumcarbonatlösung, woraus es durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt wird. In stärkerer Natronlauge bildet sich ein in Alkali schwer lösliches Natriumsalz, das beim Verdünnen mit Wasser in Lösung geht. Mit Silbernitrat bildet die Verbindung ein weifses, käsiges Silbersalz, unlöslich in verdünnter Essigsäure, Salpetersäure und Ammoniak, löslich unter Zersetzung in heifser Salpetersäure.

Analyse: 0,1857 g gaben 39,9 ccm N bei 17° und 722 mm Druck.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$: 236,16: | Gefunden: |
|---|---|
| N 23,79% | 24,02%. |

Über Gleichgewichtszustände in den Schmelzen beider Isomerer.

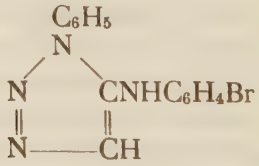
Je 1 g der Substanzen wurde geschmolzen und fünf Minuten lang im Schmelzfluſs erhalten, dann rasch abgekühlt und die erhaltene glasartige Masse mit verdünntem Alkali behandelt, wobei die saure Form in Lösung ging. Der alkaliunlösliche Rest und der durch Neutralisation mit Salzsäure (ein Überschuſs an Säure ist zu vermeiden, da leicht Bildung eines Chlorhydrates eintritt) aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällte saure Körper wurden sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen.

Es wurde gefunden für:

1 g 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol:
0,201 g 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol,
0,758 g 4-Phenyl-5-anilidotriazol,

1 g 4-Phenyl-5-anilidotriazol:
0,316 g 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol,
0,609 g 4-Phenyl-5-anilidotriazol.

1-Phenyl-5-bromanilidotriazol.




3 g 1-Phenyl-5-chlortriazol werden zusammen mit 5 g p-Bromanilin drei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt.

Das Gemisch erstarrt zu einem bräunlichen Kristallkuchen und wird zur Entfernung von gebildetem salzsauren p-Bromanilin und überschüssigem p-Bromanilin mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, grauweiſse quadratische Kristalle, aus Benzol Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, schwer löslich in heiſsem Wasser und verdünnter Salzsäure, löslich in konzentrierter Salzsäure, durch Alkali wieder ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 1 g.

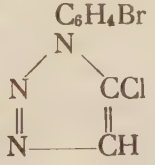
Analyse: 0,2220 g gaben 36,0 ccm N bei 14° und 708,5 mm Druck.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4Br$: 315,12: | Gefunden: |
|---|---|
| N 17,82%. | 17,98%. |

### Umlagerungsversuche.

Es wurde versucht, diese Verbindung in ihr Isomeres, das 1-Bromphenyl-5-anilidotriazol, durch Kochen mit trockenem Pyridin umzulagern, aber sowohl dieser Versuch als auch Erhitzen im Einschmelzrohr mit Pyridin auf 150° führte nicht zum Ziel. Wohl aber erfolgt beim Schmelzen des Körpers eine teilweise Umlagerung, denn die wieder erstarrte Substanz zeigt eine Schmelzpunktsdepression von ungefähr 10°.

### 1-Bromphenyl-5-chlortriazol.




20 g des von Stahl[1]) durch Kondensation von Bromphenylazid mit Malonester hergestellten 1-Bromphenyl-5-triazoloncarbonsäureäthylesters werden mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der lebhaften Reaktion behandelt. Nach Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids und Umkristallisieren aus viel Alkohol erhält man den 1-Bromphenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäureäthylester rein vom Schmelzpunkt 146° in guter Ausbeute. Er kristallisiert in verfilzten weiſsen Nadeln, ist in kaltem

1) Dissertation d. Herrn Stahl, Tübingen 1904.

Alkohol schwer, in heifsem leichter löslich, löslich ferner in Benzol, sehr schwer löslich in heifsem Wasser und Natronlauge, leichter in warmer Salzsäure und unlöslich in Äther.

Er wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kali bei Zimmertemperatur verseift, wobei sich das Kaliumsalz der Säure in atlasglänzenden Kriställchen abscheidet. Das Salz wird abgesaugt und aus seiner wäfsrigen Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die 1-Bromphenyl-5-chlortriazolcarbonsäure aus. Sie schmilzt bei 139° und spaltet dabei Kohlensäure ab. Der ölige Rückstand, das 1-Bromphenyl-5-chlortriazol, bildet, aus Alkohol umkristallisiert, grofse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 116°. Aus 10 g gechlortem Ester wurden 5 g dieser Substanz erhalten. Gesamthalogengehaltsbestimmung im 1-Bromphenyl-5-chlortriazol.

0,2345 g gaben 0,2983 g Halogensilber.

| Berechnet für $C_8H_5N_3BrCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| Halogen 44,64%. | 44,31%. |

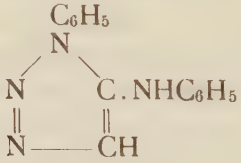
Zur

Umsetzung mit Anilin.

werden 4 g Bromphenyl-5-chlortriazol in Alkohol gelöst und mit 5 g Anilin (grofser Überschufs) 1½ Tage lang am Rückflufskühler gekocht.

Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und gewaschen, und zeigt nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methylalkohol die für das 1-Phenyl-5-bromanilinotriazol charakteristischen, grauweifsen, quadratischen Kristalle vom Schmelzpunkt 147°. Die Körper sind nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen identisch und eine Mischprobe, die keine Schmelzpunktsdepression zeigte, bestätigt diese Tatsache.

1-Phenyl-5-anilinotriazol.



2 g 1-Phenyl-5-chlortriazol werden zusammen mit 3 g Anilin (Überschufs) drei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das

Gemisch erstarrt zu einem bräunlichen Kristallkuchen und wird zur Entfernung von gebildetem salzsauren Anilin und überschüssigem Anilin mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weifse, glänzende, quadratische Täfelchen vom Schmelzpunkt 142°, schwer löslich in heifsem Wasser und verdünnter Salzsäure, unlöslich in Alkalien. Mit rauchender Salzsäure bildet sich ein schön kristallisiertes Chlorhydrat, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Die Ausbeute beträgt 1,8 g.

Analyse:

0,1840 g gaben 0,4795 g $CO_2$ und 0,0835 g $H_2O$.
0,1561 g gaben 33,8 ccm N bei 17° und 707,5 mm Druck.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$: 236,16: | Gefunden: |
|---|---|
| C 71,13% | 71,12% |
| H 5,08% | 5,08% |
| N 23,78% | 23,67%. |

## Umlagerungsversuche.

Versuche, das 1-Phenyl-5-anilinotriazol durch längeres Kochen mit trockenem Pyridin und durch Erhitzen im Einschmelzrohr mit Pyridin auf 150° umzulagern, führten nicht zum Ziel. Auch nach dem Schmelzen zeigte der wieder erstarrte Körper keinerlei Depression des Schmelzpunktes.

## Methylierung des 5-Anilidotriazols.

### a) nach Marshall mit Methylsulfat.

2 g 5-Anilidotriazol werden in Natronlauge gelöst und unter Schütteln nach und nach 1,7 g Dimethylsulfat zugegeben, wobei zu beachten ist, dafs die Reaktion der Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Es fällt eine Substanz aus, die sich durch ihren sehr unscharfen Schmelzpunkt als ein Gemisch zu erkennen gibt, von dem ein Teil bei der Behandlung mit heifser verdünnter Salzsäure, nach dem Erkalten als schön kristallisiertes Chlorhydrat wieder ausfällt. Das Chlorhydrat wird in Alkohol gelöst und mit wäfsrig-alkoholischer Kalilauge versetzt, wodurch die entstandene methylierte Base ausfällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird sie rein, in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 198° erhalten.

Der gröfsere Teil des bei der Methylierung ausgefallenen Körpers, der sich noch in der Salzsäure gelöst befindet, wurde nicht untersucht.

b) Umsetzung des Silbersalzes des 5-Anilidotriazols mit Jodmethyl.

10 g Silbersalz werden in zwei Portionen zu 5 g unter Äther mit je 2,6 g Jodmethyl im Einschmelzrohr, im Schüttelschiefsofen 1½ Tage lang auf 100° erwärmt. Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit heifsem Alkohol extrahiert, und beim Erkalten kristallisiert eine Verbindung vom Schmelzpunkt 198° aus, die mit der bei der Methylierung a) erhaltenen Base identisch ist. Sie gibt wie diese mit Salzsäure ein schön kristallisiertes Chlorhydrat, und ein Gemisch beider Körper zeigt keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Da in der Mutterlauge Isomere vermutet wurden, wurde der Alkohol in der Kälte abgedunstet. Es blieb ein öliger Rückstand, in dem ein fester Körper suspendiert war, der sich durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure dem Gemisch entziehen liefs. Auf Zusatz von Lauge zur salzsauren Lösung fiel ein Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Wasser zeigte sich, dafs die so erhaltene Substanz nicht einheitlich ist, denn es konnten deutlich zwei verschiedene Kristallformen, lange Nadeln und kleine, in Drusen angeordnete Kriställchen unterschieden werden. Eine Analyse ergab einen sehr geringen Stickstoffgehalt, so dafs der Schlufs gezogen werden kann, dafs in diesen Körpern keine Triazole, sondern Zersetzungsprodukte vorliegen.

c) mit Diazomethan.

5 ccm Nitrosomethylurethan werden in 40 ccm absolutem Äther gelöst und mit 6 ccm einer 25prozentigen methylalkoholischen Kalilauge versetzt. Man destilliert den Äther, in dem sich das gebildete Diazomethan gelöst befindet, ab, wobei man das Destillat mit Eis gut abkühlt. Zu dieser Lösung gibt man langsam 1,6 g 5-Anilidotriazol, welches sich unter Gasentwicklung darin auflöst. Nach mehrstündigem Stehen wird der Äther abgedunstet und es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der im Vacuumexsiccator kristallinisch erstarrt. Er ist in Benzol leicht löslich und auf Zusatz von Gasolin fällt wenig einer Base aus, die, über ihr Chlorhydrat gereinigt und einmal aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt

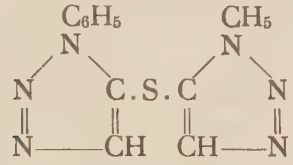
172° hat und identisch mit dem 1-Methyl-5-anilidotriazol ist, wie durch Mischprobe festgestellt wurde.

Aus der Benzol-Gasolin-Mutterlauge erhält man durch Verdunsten der Lösungsmittel eine Substanz, die nach Extrahieren mit Wasser und Umkristallisieren aus Ligroïn den Schmelzpunkt 54° zeigt und ihrer Zusammensetzung nach isomer mit den Basen vom Schmelzpunkt 172° und 198° ist. Sie ist spielend löslich in Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser, schwer in Alkohol; ferner unlöslich in Alkali, löslich in konzentrierter Salzsäure, aus der sie beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Sie macht die Hauptmenge der Ausbeute aus.

Analyse: 0,2001 g gaben 58,3 ccm N bei 19° und 722 mm Druck.

| Berechnet für $C_9H_{10}N_4$: 174,16: | Gefunden: |
|---|---|
| N 32,23%. | 32,35%. |

1-Phenyl-1.2.3-triazol-5-sulfid.

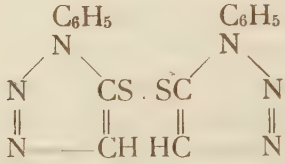


3 g 1-Phenyl-5-chlortriazol werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2,1 g $Na_2S$ zwei bis drei Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl, das bald zu Nädelchen erstarrt, aus. Die Ausbeute beträgt 2,7 g. Dieses Rohprodukt bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, grofse weifse sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 112°, löslich in Alkohol, Benzol, konzentrierter Salzsäure, schwer löslich im kochenden Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkalien, aus denen der Körper beim Erkalten wieder ausfällt; sehr schwer löslich in Äther.

Analyse: 0,2378 g gaben 0,5221 g $CO_2$ und 0,0837 g $H_2O$.
0,2528 g gaben 60,3 ccm N bei 16° und 709,5 mm Druck.
0,3877 g gaben 0,2770 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{16}H_{12}N_6S$: 320,30: | Gefunden: |
|---|---|
| C 59,94% | 59,87% |
| H 3,74% | 3,93% |
| N 26,30% | 26,30% |
| S 10,01% | 9,81%. |

Versuch zur Darstellung des 1-Phenyl-1.2.3-triazol-5-disulfids.



Das verwendete gelbe $Na_2S_2 + 5H_2O$ wurde durch Kochen von 10 g $Na_2S$ mit 1,2 g Schwefel in alkoholischer Lösung, Abdunsten des Alkohols und Waschen der erhaltenen Kristalle mit Alkohol-Äther hergestellt.

3 g 1-Phenyl-5-chlortriazol und 1,5 g $Na_2S_2 + 5H_2O$ und 30 ccm Alkohol werden 1½ Stunden lang zusammen auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Schwefel und das Sulfid vom Schmelzpunkt 112°. Die Identität wurde durch Löslichkeitsverhältnisse, Mischprobe und Analyse festgestellt.

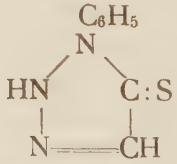
Analyse: 0,2455 g gaben 58,0 ccm N bei 14,5° und 709,5 mm Druck.

Berechnet für das Sulfid $C_{16}H_{12}N_6S$: 320,30: N 26,25%. Gefunden: N 26,18%.

Berechnet für das Disulfid $C_{16}H_{12}N_6S_2$: 352,36: N 23,90%.

Auffallend ist dabei, daſs die beiden Körper, deren Identität feststeht, in zwei verschiedenen Formen kristallisieren. Das aus 1-Phenylchlortriazol und $Na_2S$ hergestellte Sulfid aus Methylalkohol in sechseckigen Blättchen, das aus $Na_2S_2$ erhaltene in langen Prismen. Offenbar bewirken nicht zu beseitigende Spuren von Verunreinigungen die Änderung der Kristallform, denn trotz Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol-Gasolin, Methylalkohol nacheinander behält das aus $Na_2S_2$ erhaltene Sulfid die Prismenform bei.

1-Phenyl-5-thiotriazolon.



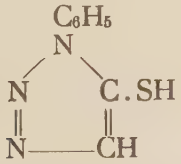
Die verwendete wäſsrige Sulfhydratlösung wurde durch Einleiten von $H_2S$ in wäſsrige, verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung hergestellt.

Durch Kochen einer alkoholischen 1-Phenyl-5-chlortriazollösung mit NaSH-Lösung wurde das Sulfid vom Schmelzpunkt 112° erhalten und durch Mischprobe identifiziert. Beim Arbeiten bei Zimmertemperatur resultierte eine Verbindung vom Schmelzpunkt 173°, das 1-Phenyl-5-thiotriazolon. Auf 5 g in Alkohol gelöstes 1-Phenyl-5-chlortriazol läfst man bei Zimmertemperatur 15 ccm einer 22prozentigen NaSH-Lösung (Überschufs) einwirken. Nach mehrtägigem Stehen haben sich lange, weifse Prismen abgeschieden, die man abfiltriert. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus der Mutterlauge eine zweite Substanz aus, die mit dem Sulfid vom Schmelzpunkt 112° identisch ist. Die abfiltrierten Prismen werden aus Alkohol umkristallisiert und bilden dann weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 173°, die unter Zersetzung schmelzen, leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol löslich sind, unlöslich in verdünnter Salzsäure und Äther. In konzentrierter Salzsäure ist der Körper mit gelber Farbe löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Er ist in kaltem Alkali unlöslich und geht erst beim Erwärmen langsam in Lösung, seine alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid gelbliche, schwer lösliche Salze, Jodlösung wird nicht von ihr entfärbt und mit Eisenchlorid tritt keine Farbreaktion ein.

Analyse: 0,2682 g gaben 58,4 ccm N bei 18° und 716 mm Druck.
0,3074 g gaben 0,4100 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7N_3S$: 177,18: | Gefunden: |
|---|---|
| N 23,77% | 24,06% |
| S 18,09% | 18,31%. |

1-Phenyltriazolmerkaptan.




Setzt man zu der Lösung der Substanz vom Schmelzpunkt 173° in heifser Natronlauge nach dem Erkalten unter Kühlung verdünnte Salzsäure im Überschufs, so fällt ölig eine neue Verbindung aus, die beim Reiben mit dem Glasstab zu weifsen Nädelchen erstarrt und den Schmelzpunkt 65° zeigt. Der Körper ist nach sorgfältigem

Waschen mit Wasser rein. Er ist leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther löslich, unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und sehr schwer löslich in Gasolin. Er ist in kaltem Alkali leicht löslich. Seine alkoholische Lösung entfärbt Jodlösung augenblicklich, gibt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weiſse, schwer lösliche Salze und färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelgrün, eine Farbreaktion, die beim Umschütteln sofort verschwindet. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein Chlorhydrat, das in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist.

Analyse: 0,3120 g gaben 0,4160 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7N_3S$: 177,18: | Gefunden: |
|---|---|
| S 18,09 %. | 18,31 %. |

## Umlagerung.

Wird das Merkaptan mit Ligroïn im Einschmelzrohr eine halbe Stunde lang im Wasserbad erwärmt, so lagert es sich unter teilweiser Zersetzung in das Thiotriazolon vom Schmelzpunkt 173° um. Das erhaltene Produkt riecht stark nach $H_2S$ und besteht nach Verdunsten des Lösungsmittels aus Nadeln, die in eine ölige Schmiere eingebettet sind. Diese wird durch Digerieren mit warmem Äther entfernt und der Rückstand durch Schmelzpunkt und Mischprobe als 1-Phenyl-5-thiotriazolon identifiziert.

# Über Isomerie bei den Diazocyaniden.

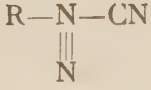
## Theoretischer Teil.

Von gröfster Wichtigkeit für die Annahme der Stereoisomerie bei den Diazoverbindungen sind die von Hantzsch angestellten Untersuchungen über die Diazocyanide.

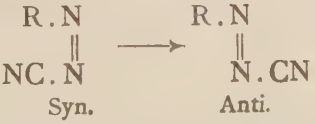
Es wurde von ihm festgestellt, dafs diese Körper in drei isomeren Formen zu existieren vermögen.

Erstens als Diazoniumcyanide. Dieses Isomere konnte nur in einem Fall, bei dem Anisoldiazocyanid[1]) in fester Form erhalten werden, in allen anderen Fällen scheiterte seine Isolierung an der leichten Zersetzlichkeit und an seiner Fähigkeit, leicht in die isomere Synverbindung überzugehen[2]).

Die Diazoniumcyanide sind salzartige Substanzen, die in Lösung stark dissoziiert sind und denen Hantzsch deshalb die Struktur von Diazoniumsalzen mit einem fünfwertigen Stickstoffatom zuerteilt:



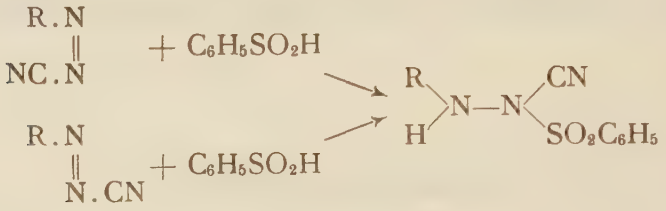
Zweitens existieren die Diazocyanide in zwei stereoisomeren Formen von azoähnlichem Typus:



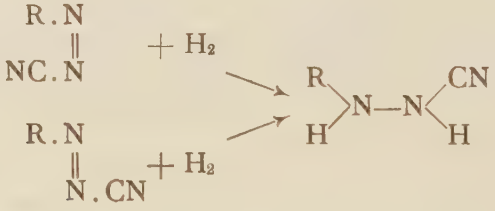

1) Ber. 35, 4166.
2) Ber. 30, 2520.

farbige, indifferente Verbindungen, die in Lösung nicht dissoziiert, also keine Salze sind, und von denen sich die labile Synform leicht in die stabile Antiform umlagern läfst.

Die Strukturidentität dieser beiden Isomeren ergibt sich aus der von Hantzsch[1]) gefundenen Fähigkeit beider, durch Anlagerung von Benzolsulfinsäure in ein und dasselbe farblose Additionsprodukt vom Typus des Hydrazobenzols überzugehen:



Als Stütze für diesen Strukturbeweis und den Beweis für die Strukturidentität der beiden Isomeren war es von gröfster Wichtigkeit zu erfahren, ob bei der Reduktion beider tatsächlich das zu erwartende Benzolhydrazocyanid:



zu erhalten ist, und Hantzsch hat eine Reihe von Versuchen unternommen, zu dieser Substanz zu gelangen[2]). So führte er Reduktionen mit Zinkstaub und Eisessig, Schwefelwasserstoff und Schwefelammon aus und resümiert die Resultate dieser Arbeiten dahin[3]): „Die Diazocyanide liefern (bei der Reduktion) nicht die primär zu erwartenden Benzolhydrazocyanide oder Cyanphenylhydrazine RNH . NHCN; es entstehen schwer faſsbare Produkte, wohl indem die noch reaktionsfähigere Cyangruppe gleichzeitig in Mitleidenschaft gezogen wird."

1) Ber. 30, 2548.
2) Ber. 28, 2081.
3) Ber. 28, 2074.

Angeregt durch die von Dimroth aufgefundene und bei der Darstellung des leicht zersetzlichen Triazens bewährten Reduktionsmethode mit ätherischer Zinnchlorürsalzsäure, lag es nahe, dieses Reduktionsmittel, das die Isolierung der entstandenen Reaktionsprodukte mit besonderer Leichtigkeit gestattet, auf die nicht sehr beständigen Diazocyanide zu übertragen, und es ist mit Hilfe dieser Methode tatsächlich gelungen, den gesuchten Körper zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial für die von mir ausgeführten Untersuchungen dienten das relativ beständige Tribromdiazobenzolsyncyanid und dessen Isomeres, das Tribromdiazobenzolanticyanid[1]).

Beim Zusammenbringen dieser farbigen Substanzen mit auf $-15^0$ abgekühlter ätherischer Zinnchlorürsalzsäure findet sofort Reaktion statt, was deutlich an der momentan eintretenden Entfärbung wahrzunehmen ist, und nach einigen Stunden scheidet sich aus der kühl gehaltenen Lösung das Zinndoppelsalz ein und desselben Hydrazokörpers aus, der durch Zersetzung dieses Salzes mit Eiswasser und Ausäthern isoliert werden kann:

$$Br_3C_6H_2NH—NHCN.$$

Um sicherzustellen, daſs tatsächlich die labile Synverbindung der Reduktion ausgesetzt war und nicht etwa die ätherische Salzsäure vorher umlagernd auf sie eingewirkt hatte, wurde die Substanz längere Zeit bei $-10^0$ und bei $0^0$ mit ätherischer Salzsäure in Berührung gelassen, welche Behandlung sie ohne jede Veränderung ertrug.

Damit ist die Annahme[2]), die in neuester Zeit von Euler[3]) wieder vertreten wurde, daſs die Isomerie der Diazocyanide auf der Tautomerie der Blausäure beruht und den beiden Isomeren die Formulierung:

$$\underset{\text{I.}}{R.N{:}N.N\vdots\overline{C}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II.}}{R.N{:}N.C\vdots N},$$

zuzuerteilen ist, hinfällig geworden, denn es müſste bei der Reduktion

1) Ber. 30, 2543.

2) Orton, Chem. soc. 83, 805; siehe auch Pechmann, Ber. 28, 861.

3) Euler, Arkiv f. Kemi 2, 1906; siehe auch Hantzsch, Ber. 41, 3534 und Ctrbl. 1907, I, 1572.

der der Synverbindung entsprechenden Substanz II R.methyltriazen: $R.N:N.NHCH_3$ erhalten werden, welches durch die im Reduktionsmittel anwesende Salzsäure augenblicklich folgende Zersetzung erleiden würde:

$$R.N:N.NHCH_3 + HCl = RNH_2 + N_2 + CH_3Cl.$$

Von grofsem Interesse, besonders für die Annahme der Stereoisomerie bei den Diazoverbindungen war die Frage nach dem Resultat der Oxydation des entstandenen Hydrazokörpers.

Nach dem Modell sollte erwartet werden, dafs durch Aboxydation der beiden Wasserstoffatome die Synverbindung zurückerhalten wird, das Experiment ergab aber in allen Fällen, in denen keine Zersetzung eintrat, wie dies beim Arbeiten in alkalischer Lösung der Fall war, stets nur die Antiform, nie aber, trotz raschen Arbeitens bei tiefer Temperatur, die Synverbindung oder ein Gemisch beider Formen.

Spricht diese Tatsache gegen die Annahme der Stereoisomerie bei den Diazoverbindungen?

Bei den stereoisomeren Äthylenverbindungen findet sich ein analoger Fall. Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Isodibrombernsteinsäure zeigt deutlich, dafs derartige Operationen nicht immer zu den erwarteten Verbindungen führen, denn während nach der von J. Wislicenus aufgestellten Theorie bei der Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff aus der, der Traubensäure entsprechenden Isodibrombernsteinsäure Brommaleïnsäure also die Cisform entstehen sollte, entsteht tatsächlich die Transform, Bromfumarsäure[1]).

Bei der Reduktion der isomeren 2.4-Bromdiazobenzolcyanide[2]) entsteht, unter den angegebenen Bedingungen, ebenfalls das Zinndoppelsalz der Hydrazoverbindung, doch gelang es nicht, dieselbe in reiner Form aus dem Doppelsalz zu isolieren, weil das Zinn ohne Zersetzung der Substanz nicht vollständig zu entfernen war. Die Oxydation wurde deshalb, um das Zinn teilweise in Lösung zu bringen, in einer Suspension des Doppelsalzes in Weinsäure vorgenommen und lieferte auch hier die Antiverbindung.

---

1) Pfeiffer, Z. f. anorg. Ch. 48, 40.
2) Hantzsch, Ber. 30, 2540.

# Experimenteller Teil.

## Tribromdiazobenzolsyncyanid.

Diese Substanz wurde mit einer kleinen Abänderung nach den Angaben von Hantzsch[1]) dargestellt wie folgt:

10,5 g Tribrombenzoldiazoniumsulfat werden in wenig kaltem Wasser gelöst, mit etwas Alkohol versetzt und auf $-10^0$ abgekühlt. Hierzu gibt man langsam 50 ccm einer 10prozentigen, ebenfalls mit Alkohol versetzten, auf $-10^0$ abgekühlten Cyankalilösung, deren stark alkalische Reaktion teilweise durch Essigsäure abgestumpft ist, doch so, dafs die Lösung noch deutlich alkalisch reagiert. Das Tribromdiazobenzolsyncyanid fällt sofort mit gelber Farbe aus, ballt sich unter Braunfärbung zusammen und wird dadurch leicht filtrierbar. Nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser ist es fast ganz rein, schmilzt bei $59^0$ und die Ausbeute beträgt 7,5 g.

Nur bei genauer Einhaltung dieser Vorschrift konnte das Cyanid erhalten werden. Arbeitet man, wie Hantzsch vorschreibt, in saurer Lösung, so wird ein gelber Körper erhalten, der sich unter Gasentwicklung zersetzt. Ist die Reaktion der Cyankalilösung zu stark alkalisch, so erhält man einen braunen Körper, der beim Abfiltrieren verschmiert.

## Tribromdiazobenzolanticyanid.

Von der Synform gelangt man zu diesem Isomeren nach Hantzsch[1]) durch Lösen in warmem Alkohol und Ausspritzen des umgelagerten Produkts mit warmem Wasser. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren nicht gut.

Einfacher verfährt man nach der von Dimroth empfohlenen Methode, wobei man die Umlagerung durch Schmelzen der Synverbindung bewirkt. Die Schmelze erstarrt beim einstündigen Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt, und das so erhaltene, schwach nach Blausäure riechende Produkt wird nach dem Pulvern und Waschen mit kaltem Alkohol aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert und stellt die Antiverbindung vom Schmelzpunkt $147^0$ dar. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren annähernd quantitativ.

---

1) Ber. 30, 2543.

### Reduktion der Syn- und Antiverbindung des Tribrom-diazobenzolcyanids.

Als Reduktionsmittel wurde eine $1^1/_2$ normale Zinnchlorürlösung in ätherischer, stark übersättigter Salzsäure verwendet. 5 g Syncyanid werden in der Kälte in Äther gelöst, auf $-15^0$ abgekühlt und langsam in 50 ccm, ebenfalls auf $-15^0$ abgekühlte Zinnchlorürsalzsäurelösung eingetragen. Nach 24stündigem Stehen hat sich das weifse, gut kristallisierte Zinndoppelsalz des Tribrombenzolhydrazocyanids vollständig abgeschieden und wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Es werden 6,5 g des Salzes erhalten.

Zur Gewinnung des freien Reduktionsproduktes wird das Zinndoppelsalz in Eiswasser eingetragen und dieses mit viel Äther (zehnmal) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und vorsichtigen Verdampfen des Äthers bis zur beginnenden Kristallisation erhält man das freie Reduktionsprodukt in einer Ausbeute von 3 g, welches durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt wird. Es stellt einen gut kristallisierten, weifsen Körper dar, der unter Braunfärbung und Zersetzung bei $124^0$ schmilzt. Er hat schwach sauren Charakter, ist in Kalilauge leicht, in Soda und verdünnten Säuren nicht löslich; löslich in Äther, Alkohol und Aceton.

Wie die Analyse zeigt, hat er die Zusammensetzung der erwarteten Hydrazoverbindung:

0,1475 g Sbst. gaben 15,2 ccm N bei $19^0$ und 722 mm Druck.
0,2673 g Sbst. gaben 0,2204 g $CO_2$ und 0,0289 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_7H_4N_3Br_3$: 370: | Gefunden: |
|---|---|
| N 11,38% | 11,25% |
| C 22,70% | 22,49% |
| H 1,08% | 1,20%. |

Die Antiverbindung ergab, unter denselben Bedingungen reduziert, denselben Körper.

### Oxydation des Tribrombenzolhydrazocyanids.

Die Oxydationsversuche wurden alle in Acetonlösung unter starker Kühlung ($-5^0$, $-10^0$) vorgenommen. Dabei wurde, schwefelsaure und essigsaure Permanganatlösung als Oxydationsmittel angewendet, die Antiverbindung erhalten. Diese wurde durch Ausäthern und Verdunsten des Äthers in der Kälte isoliert. Das Roh-

produkt schmolz bei 146°, das umkristallisierte bei 147°. Bromwasser als Oxydans ergab ebenfalls die Antiverbindung. Durch Abfiltrieren isoliert, zeigte sie den Schmelzpunkt 144°, umkristallisiert den Schmelzpunkt 147°. Die Ausbeuten waren gut.

Es wurden nun, um zur Synverbindung zu gelangen, noch eine Reihe von Oxydationsversuchen in alkalischer Lösung vorgenommen, von denen nur einer, alkalische Hypochloritlösung als Oxydationsmittel, zur Antiverbindung führte. Alle anderen, mit alkalischer Ferricyankalilösung, Quecksilberoxyd und Permanganatlösung ausgeführten Versuche lieferten nur Zersetzungsprodukte. Ein Versuch, durch Schütteln der Hydrazoverbindung in neutraler, ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd zur Synverbindung zu gelangen, blieb auch erfolglos.

Die Darstellung der isomeren 2.4-Dibromdiazobenzolcyanide[1]) vom Schmelzpunkt 70° und 141° aus 2.4-Dibromanilin erfolgt nach der für die Tribromdiazobenzolcyanide gegebenen Vorschrift, ebenso ihre Reduktion zum Zinndoppelsalz des 2.4-Dibrombenzolhydrazocyanids. Die Isolierung dieses Körpers stöfst auf grofse Schwierigkeiten, da das Zinn ungemein fest haftet und er dadurch nie rein erhalten werden konnte. Es wurden zur Entfernung des Zinns eine Reihe von Versuchen angestellt und das Doppelsalz mit Wasser, Weinsäure, saurem weinsaurem Natrium und Schwefelwasserstoff zersetzt, doch wurde beim Ausäthern und Abdampfen des Äthers immer ein zinnhaltiges Produkt erhalten.

Um das störende Zinn für die Oxydationsversuche teilweise unschädlich zu machen, wurden diese, bei dem Tribrombenzolhydrazocyanid ausgeführten Versuche hier in weinsaurer Lösung angestellt. Das durch das Oxydationsmittel ausgefällte Produkt wurde wie dort durch Ausäthern oder Abfiltrieren isoliert und stellte die bei 141° schmelzende Antiverbindung dar.

Oxydationsversuche in alkalischer Lösung konnten nicht ausgeführt werden, da das Zinndoppelsalz des 2.4-Dibrombenzolhydrazocyanids beim Zusammenbringen mit Alkalien sich zersetzt.

---

1) Ber. 30, 2540. Hantzsch.

## Lebenslauf.

Ich, Jakob Fritz Heſs, bin am 10. Dezember 1882 zu Mannheim als Sohn des Gasthofbesitzers und Schweizer Bürgers Friedrich Heſs geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Mannheim und bestand im Juni 1901 das Abiturientenexamen, worauf ich drei Semester an der Universität Heidelberg als Student der Chemie immatrikuliert war. Im Sommersemester 1903 bezog ich die Universität München und bestand im Juli 1905 das Verbandsexamen, im Juli 1909 das Doktorexamen.